



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIA FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Avaliação Eletroquímica da Corrosão em Condensadores de Unidade  
Geradora de Energia Termoelétrica**

Estágio supervisionado QMC 5510

Acadêmico: CRISTIANO LUIZ CHOSTAK

Orientador: CÉSAR VITÓRIO FRANCO

Supervisor do Projeto na Tractebel Energia: Engº. Luiz Augusto de Mello Torres

Florianópolis, fevereiro de 2007.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIA FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Avaliação Eletroquímica da Corrosão em Condensadores de Unidade  
Geradora de Energia Termoelétrica**

Relatório de Estágio Supervisionado  
submetido ao curso de Graduação  
de Química como requisito para a  
obtenção do grau de Bacharel em  
Química

Florianópolis, fevereiro de 2007.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Pedro Chostak e Maria V. Chostak, razão maior da minha vida, pelo grande amor e apoio em todos os momentos.*

*Aos meus irmãos pelo carinho e paciência que tiveram durante todo o tempo e a todos que me incentivaram para que esse sonho fosse realizado.*

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao professor César V. Franco, por sua orientação, amizade, confiança e principalmente pela oportunidade singular de trabalho.
- A equipe da Tractebel Energia; Engenheiro Luiz Augusto, Vilmar Nunes, Renato Coelho e outros colaboradores que estavam sempre prontos a nos atender.
- Aos meus amigos e companheiros de laboratório (LEC); Marcelinho, Marcelo Z., Anelise, Karen, Rose, Eric e principalmente a Denise pelas suas valiosas orientações na execução do trabalho e confecção do mesmo, além do carinho e dedicação durante todo o trabalho.
- Aos meus amigos e colegas de curso, principalmente, Sebastião e o meu grande amigo e colaborador Otoniel.
- A todos os funcionários e amigos do Departamento de Química.
- A todos os professores e amigos que de alguma forma contribuíram.
- A toda a minha família, principalmente a minha irmã Meri pelo carinho e incentivo e paciência nas horas difíceis.
- Aos meus amigos de Florianópolis que me incentivaram, principalmente ao meu amigo Benito responsável por algumas imagens deste trabalho.
- E a todos que de alguma forma colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

## **RESUMO**

Espelho e tubulações de condensadores de usinas termoeletricas sofrem processos de corrosão galvânica devido à dissimilaridade de materiais metálicos, sendo que esse fato é agravado quando a concentração salina da água utilizada no sistema de refrigeração é elevada. O sistema estudado é composto pelo espelho confeccionado em aço carbono 1020 - A515 Gr60, tubos de latão almirantado ASTM B111 – liga C464 e anodos de sacrifício de magnésio, que minimizam os processos corrosivos. A água captada para a refrigeração sofre influência das marés devido à proximidade do mar, causando desvios consideráveis na concentração de íons, alterando os padrões físico-químicos da água utilizada no sistema de refrigeração e dessa forma, provocando corrosão acentuada no espelho e tubos do condensador. Neste trabalho foram coletadas amostras de água em períodos de marés altas e baixas e testados os materiais do condensador por meio de análises eletroquímicas com sistema de 3 eletrodos. A avaliação eletroquímica das amostras metálicas em solução eletrolítica, com o auxílio de um potenciostato/ galvanostato, forneceu o gráfico da densidade de corrente *versus* tempo, permitindo o cálculo da massa consumida no eletrodo de trabalho. Estes dados possibilitaram a avaliação da corrosão dos materiais que compõem o condensador em períodos de maré alta e baixa.

**Palavras Chave:** corrosão galvânica, condensador, eletroquímica, usina termoeletrica.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Aspectos Gerais .....	1
1.2. Revisão Bibliográfica e Fundamentações Teóricas.....	2
<b>2. DESCRIÇÃO DA OCORRÊNCIA.....</b>	<b>23</b>
2.1. Provável Causa.....	24
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
3.1. Objetivos Gerais .....	26
3.2. Objetivos Específicos.....	26
<b>4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
4.1. Equipamentos.....	27
4.2. Materiais e Reagentes.....	27
4.3. Confeção das Amostras e Hastes-Suporte.....	28
4.4. Técnicas e Procedimentos Experimentais.....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>35</b>
5.1. Coleta de Amostras.....	35
5.2. Corrosão Galvânica.....	37
5.3. Taxa de Corrosão.....	43
5.4. Aspectos Visuais da Corrosão nos Tubos de Latão Almirantado.....	44
<b>6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>46</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>

## **LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Esquema do ciclo de vapor de uma unidade de geração de energia elétrica.....	5
<b>Figura.2.</b> (a) Porta do condensador; (b) Foto parcial da entrada do condensador (aproximadamente 3,5m x 2,5m). 1 anodo de sacrifício; 2 tubos de diâmetro 25 mm; 3 espelho.....	6
<b>Figura 3.</b> Célula eletroquímica ilustrando as reações de corrosão.....	13
<b>Figura.4.</b> Célula eletroquímica usada no laboratório. 1 eletrodo de trabalho; 2 contra-eletrodo; 3 eletrodo de referência (calomelano); 4 solução eletrolítica.....	23
<b>Figura 5.</b> (a) espelho corroído; (b) espelho após jateamento.....	25
<b>Figura 6.</b> (a) tubos sendo tamponados; (b) aspecto dos tubos tamponados.....	25
<b>Figura 7.</b> (a) anodo removido do condensador; (b) anodo fixo a uma escotilha do condensador.....	26
<b>Figura 8.</b> Base para confecção das amostras do anodo e do aço.....	30
<b>Figura 9.</b> Base para confecção do corpo de prova do latão almirantado.....	31
<b>Figura 10.</b> (a) Anodo de sacrifício; (b) Amostras confeccionadas a partir do anodo de sacrifício.....	32
<b>Figura 11.</b> Amostras do latão almirantado. 1 revestimento de nylon; 2 rosca de 2,5 e 3,0 mm.....	32
<b>Figura 12.</b> Foto ilustrativa da haste-suporte. 1 haste de aço inox; 2 suporte de vidro; 3 suporte tubular; 4 suporte de <i>nylon</i> , 5 amostra.....	33
<b>Figura 13.</b> (a) Corrosão Galvânica do anodo de sacrifício vs o aço carbono em solução salina de condutividade 3850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ . (b) Gráfico da integração de corrente da figura 13 (a). .....	39
<b>Figura 14.</b> (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para <b>maré alta</b> . (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64 $\mu\text{S}/\text{cm}$ , para <b>maré baixa</b> . No detalhe, os corpos de prova após o ensaio.....	40
<b>Figura 15.</b> (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ., para	

<b>maré alta.</b> (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64 $\mu\text{S/cm}$ , para <b>maré baixa</b> . No detalhe , os corpos de prova após o ensaio.....	41
<b>Figura 16.</b> (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850 $\mu\text{S/cm}$ ., para <b>maré alta</b> . (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64 $\mu\text{S/cm}$ , para <b>maré baixa</b> . No detalhe, os corpos de prova após o ensaio.....	42
<b>Figura 17.</b> (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando aço-carbono como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850 $\mu\text{S/cm}$ ., para <b>maré alta</b> . (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando aço-carbono como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64 $\mu\text{S/cm}$ , para <b>maré baixa</b> . No detalhe, os corpos de prova após o ensaio.....	43
<b>Figura 18.</b> Solução após ensaio de corrosão utilizando aço-carbono.....	44
<b>Figura 19.</b> (a) Perda de massa conforme procedimento ASTM G1 para o anodo de sacrifício em água de condutividade 3850 $\mu\text{S/cm}$ . (b) Perda de massa para o anodo de sacrifício em água de condutividade 64 $\mu\text{S/cm}$ .....	46
<b>Figura 20.</b> Aspecto visual de um tubo de latão almirantado rompido ou furado por pites.....	47



## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Série galvânica de metais em água do mar.....	4
<b>Tabela 2.</b> Velocidades recomendadas para água de circulação em tubulações.....	10
<b>Tabela 3.</b> Graus de corrosão em contatos bimetálicos.....	16
<b>Tabela.4.</b> Dados de monitoramento da água de resfriamento cedidos pela empresa....	27
<b>Tabela.5.</b> Planilha para coleta de água.....	34
<b>Tabela 6.</b> Materiais utilizados como eletrodos de trabalho e contra-eletrodos.....	35
<b>Tabela 7.</b> Características e propriedades das amostras de água utilizadas no experimento.....	36
<b>Tabela 8</b> Resultados das análises de água do Rio Tubarão.....	37
<b>Tabela 9.</b> Amostras usadas para fazer a mistura e obter 12 litros de solução.....	38
<b>Tabela 10.</b> Dados obtidos através das análises eletroquímicas.....	44
<b>Tabela 11.</b> Tabela que compara valores de perda de massa e massa consumida no eletrodo de trabalho através dos experimentos de corrosão galvânica. ....	45

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Aspectos Gerais**

Na grande maioria dos processos industriais há necessidade do resfriamento de máquinas, fluidos e equipamentos que geram ou recebem calor durante sua operação. Nas usinas termoeletricas, isso não é diferente, o ciclo de produção de energia envolve principalmente, caldeira, turbinas a vapor (alta, média e baixa pressão) e o condensador. Este último recebe água bruta para fazer o resfriamento do vapor úmido originado na turbina de baixa pressão.

A água é o fluido mais utilizado para este fim, pois muitos são os fatores que a tornam um excelente meio de resfriamento: ela pode absorver grandes quantidades de calor por unidade de volume, apresenta variações dimensionais desprezíveis na faixa de uso, baixa viscosidade, condutividade térmica elevada, é neutra, inodora, geralmente atóxica, apresenta grande estabilidade química, entre outras características atrativas [7]. Todavia, a água é naturalmente corrosiva, necessitando sofrer tratamentos químicos e físicos de maneira a garantir baixa corrosividade nas condições de utilização.

A corrosão a ser estudada está diretamente ligada aos condensadores de termoeletricas e seus componentes: espelho; tubos de latão almirantado; aço-carbono 1020 e anodo de sacrifício de magnésio, usado para proteger o espelho. Neste caso em específico, além da dissimilaridade de materiais entre o aço e o latão, há um aumento das possibilidades de ocorrência dos processos corrosivos em função das características físico-químicas da água utilizada no condensador. A água é captada do Rio Tubarão e utilizada no condensador sem tratamento físico-químico. A ação dos meios corrosivos aumenta devido à influência das marés, pois o rio se encontra muito próximo ao mar, elevando consideravelmente a concentração de íons, principalmente de cloreto.

Neste trabalho será estudada a dissimilaridade dos materiais que contribuem consideravelmente para a corrosão, pois a diferença de nobreza entre o aço-carbono composto principalmente de ferro e o latão almirantado composto principalmente de cobre e zinco (Cu 60%, Zn, 29 %, Sn 1%) são evidenciados na tabela 1. Além desse fator, será estudado o meio corrosivo e a eficiência do anodo de sacrifício (magnésio) neste meio.

Para monitoramento e avaliação da qualidade da água e a corrosão no condensador foram utilizadas técnicas que serão descritas durante o trabalho, sendo elas: argentometria; condutimetria; técnicas eletroquímicas, como corrosão galvânica; taxa de corrosão por perda de massa, além de análises de aspectos visuais.

**Tabela 1.** Série galvânica de metais em água do mar. [1-23-29]

<i>Extremidade anódica (corrosão)</i>	
<b>1. Magnésio</b>	<b>24. Latão almirantado</b>
<b>2. Ligas de magnésio</b>	25. Latão alumínio
3. Zinco	26. Latão vermelho
4. Alclad 38	27. Cobre
5. Alumínio 3S	28. Bronze
6. Alumínio 61 S	29. Cupro-níquel 90/10
7. Alumínio 63 S	30. Cupro-níquel 70/30 (baixo teor de ferro)
8. Alumínio 52	31. Cupro-níquel 70/30 (alto teor de ferro)
9. Cádmio	32. Níquel (passivo)
10. Aço doce	33. Inconel (passivo)
<b>11. Aço baixo teor de liga (1020)</b>	34. Monel
12. Aço liga	35. Hastelloy C
13. Ferro fundido	36. Aço AISI 410 (passivo)
14. Aço AISI 410 (ativo)	37. Aço AISI 430 (passivo)
15. Aço AISI 430 (ativo)	38. Aço AISI 304 (passivo)
16. Aço AISI 304 (ativo)	39. Aço AISI 316 (passivo)
17. Aço AISI 316 (ativo)	40. Titânio
18. Chumbo	41. Prata
19. Estanho	42. Grafite
20. Níquel	43. Ouro
21. Inconel (ativo)	44. Platina
22. Metal Muntz	
23. Latão amarelo	<i>Extremidade catódica (proteção)</i>

## **1.2. Revisão Bibliográfica e Fundamentações Teóricas**

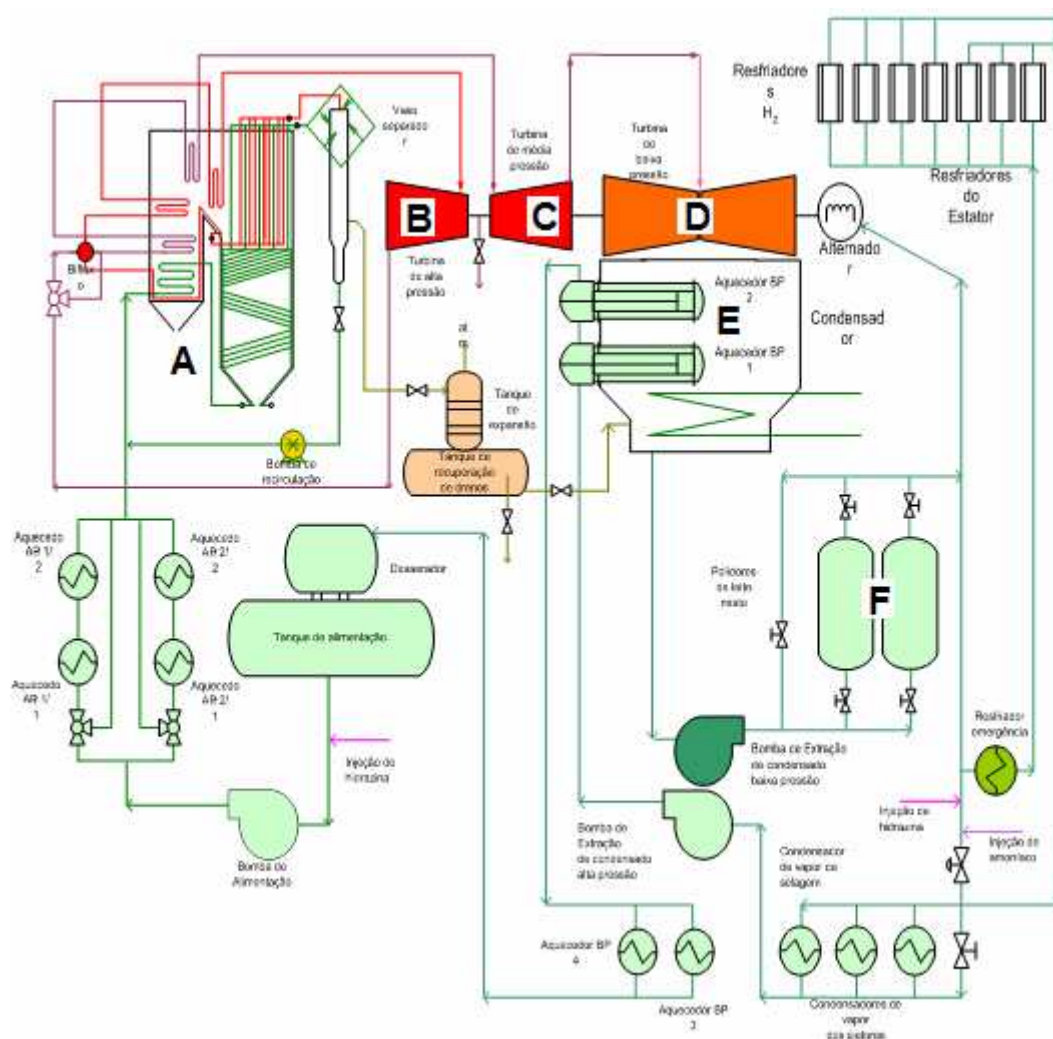
### **1.2.1. Turbinas a Vapor: Componentes do Ciclo a Vapor e seu Funcionamento**

Considerando todo o sistema a vapor, os principais componentes do ciclo são os seguintes: caldeira, turbinas e condensador. A figura 1 ilustra o ciclo de vapor de uma unidade geradora de energia elétrica.

O fluido de trabalho utilizado no sistema é a água, sendo esta aquecida na caldeira (A), utilizando o carvão como combustível. A água é aquecida até se tornar vapor superaquecido. O vapor passa primeiramente pela turbina de alta pressão (B),

onde irá expandir-se e gerar energia. O vapor resultante da turbina de alta pressão volta para a caldeira e é reaquecido até ficar superaquecido novamente, após esse processo, o vapor entra na turbina de média pressão (C), onde irá expandir-se novamente, gerar energia elétrica e nas condições em que sai da turbina de média pressão, passa então para a turbina de baixa pressão (D), também gerando energia. O vapor úmido resultante da expansão do vapor nas turbinas segue para o condensador (E), passando posteriormente pelas polidoras de condensado (F), (*Tratamento através de resinas catiônicas e aniônicas*).\*

Este é um ciclo fechado, porém há perdas de água por evaporação. As perdas então, são recuperadas pela água de reposição, que antes de entrar no sistema, passa por tratamentos que são importantes para manter o ciclo livre de impurezas e manter os componentes protegidos dos processos corrosivos.

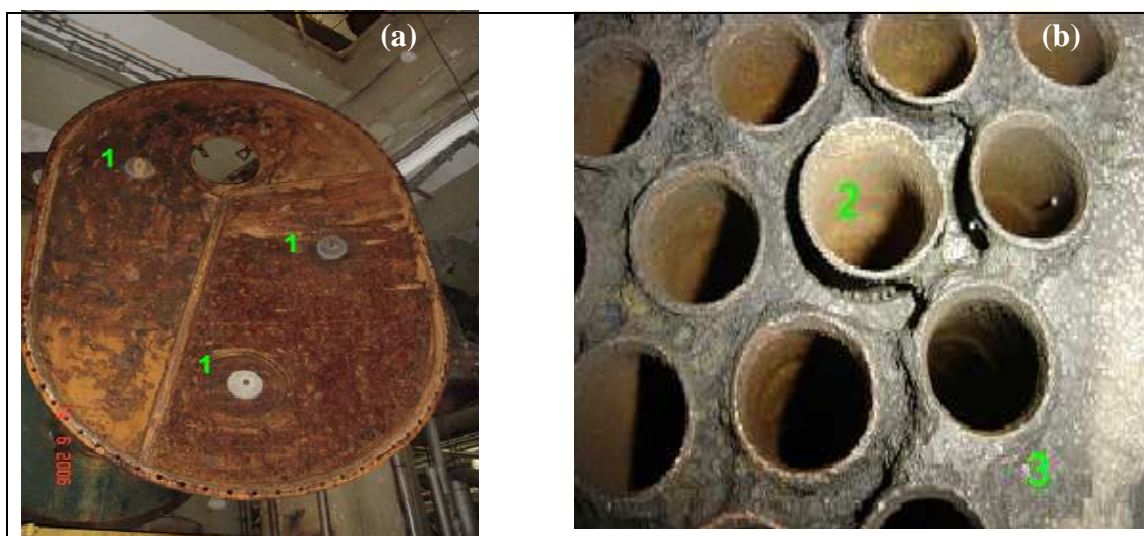


**Figura 1.** Esquema do ciclo de vapor de uma unidade de geração de energia elétrica.

\* Dados fornecidos pela empresa Tractebel Energia

### **1.2.2. Condensador**

O condensador que é o principal objeto de estudo neste trabalho, onde recebe o vapor úmido da turbina de baixa pressão e faz o seu resfriamento utilizando água captada do Rio Tubarão. O vapor resfriado é tratado nas polidoras (tanques de resinas catiônicas e aniônicas) e volta para fazer todo o ciclo novamente. As figuras 2 (a) e (b) mostram a porta e a entrada do condensador, respectivamente.



**Figura.2.** (a) Porta do condensador; (b) Foto parcial da entrada do condensador (aproximadamente 3,5m x 2,5m). 1 anodo de sacrifício; 2 tubos de diâmetro 25 mm; 3 espelho.

#### **1.2.2.1. Componentes básicos do condensador**

O condensador é composto basicamente por um feixe de tubos de latão almirantado (liga C-464 -70% Cu, 29% Zn e 1%Sn[1] - ASTM-B-111.), pelo espelho de aço-carbono 1020 (A515 Gr60), onde são fixados os tubos e pelos anodos de sacrifício, que são compostos principalmente de magnésio (96 a 98 % o restante de Al e Zn).

### **1.2.3. Características da Água Utilizada no Condensador**

A água utilizada para resfriamento é originária do Rio Tubarão que se localiza próximo ao mar, acarretando a concentração de sais em períodos de maré alta em

função do baixo nível do rio. A água coletada não passa por nenhum tratamento físico-químico, pois o seu único objetivo é resfriar o vapor úmido da turbina de baixa pressão. Quinzenalmente é realizado o monitoramento da água na termoeletrica apenas para controle e a possível manutenção do condensador. Este monitoramento será em parte descrito neste trabalho.

#### **1.2.4. Fatores que Influenciam nos Processos Corrosivos em Água de Resfriamento** [1-16-8]

Os principais fatores que afetam a corrosividade da água são: a quantidade de gases dissolvidos (particularmente  $O_2$  e  $CO_2$ ), o pH, o teor de sólidos dissolvidos (principalmente sais de cloreto) e em suspensão, a presença de bactérias e microorganismos, a temperatura e a velocidade da água.

##### **1.2.4.1. Gases dissolvidos** [1]

Na água encontramos um número expressivo de gases dissolvidos. Dentre eles estão o oxigênio e o gás carbônico. Outros gases podem estar presentes como resultado de contaminações, como por exemplo, cloro, amônia e sulfeto de hidrogênio. [1-8]

##### **- Oxigênio**

O oxigênio é considerado como um fator de controle do processo corrosivo, podendo acelerá-lo ou retardá-lo. Acelera quando atua como um despolarizante de reação catódica, inibindo processos de polarização por ativação ou concentração e promovendo, em consequência, aumento de velocidade de corrosão. [1]

O processo típico de corrosão por oxigênio está associado a regiões com diferenças de concentração desse gás (áreas sob depósitos porosos, por exemplo), criando condições para a formação de células de aeração diferencial. As áreas com deficiência de oxigênio se tornam sítios anódicos ativos, induzindo à severa corrosão localizada e falhas em trocadores de calor ou condensadores. [17]

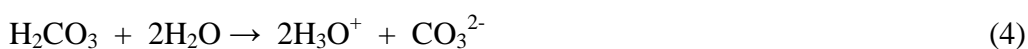
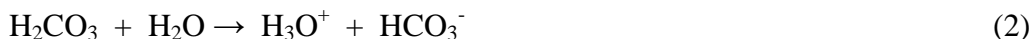
Há casos em que o oxigênio é fundamental para a proteção de materiais metálicos como o alumínio e suas ligas e aços inoxidáveis. [1]

### - Gás carbônico [18-19]

O gás carbônico diminui o pH da água pela formação de ácido carbônico, que promove a evolução de hidrogênio. As reações de formação e dissociação do ácido carbônico são mostradas nas equações:



Logo:



#### **1.2.4.2, Matéria em suspensão**

Os sólidos em suspensão mais frequentes em água de resfriamento aparecem na forma de areia, matéria orgânica, produtos de corrosão ou de contaminação pelo processo, algas e lamas coloidais podem ser incorporadas à água de resfriamento e predispor o sistema a processos de corrosão por aeração diferencial em regiões onde possa ocorrer sedimentação. Além dos problemas de corrosão que acarretam, os sólidos em suspensão diminuem a eficiência a transferência de calor nos condensadores ou permutadores de calor, podendo causar o entupimento dos tubos, com conseqüente interrupção operacional da planta e comprometendo toda a produção de energia no caso de termoeletricas. [1-8]

#### **1.2.4.3.Sais dissolvidos [1-7]**

Em geral, quanto maior a quantidade de sais dissolvidos na água, maior sua corrosividade, devido ao aumento da condutividade elétrica. Um caso particular de ação corrosiva é o íon cloreto, que exerce um efeito acelerador da corrosão, interferindo na formação de filmes protetores e inibindo a atuação de agentes inibidores, como os cromatos e outros. A atuação do cloreto na corrosão será amplamente discutida neste trabalho, pois, possivelmente é o principal mecanismo de corrosão no problema estudado. Além do cloreto outros íons que exercem influência

(positiva ou negativa) são aqueles passíveis de formarem depósitos, tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ .

#### **1.2.4.4. Temperatura** [1-20-21-7]

O aumento da temperatura facilita os processos difusionais e a redução da viscosidade da água, auxiliando os mecanismos de despolarização por ação do oxigênio atmosférico solubilizado e aumentando a taxa de corrosão da superfície metálica (aços). Em aços a velocidade de corrosão é aumentada em aproximadamente 30% entre 20 e 30°C. Porém, acima de 80°C o efeito é contrário. No caso estudado a água de resfriamento entra a temperatura ambiente que varia de 20 a 25°C e sai em uma temperatura de 35 a 40°C. Na prática a temperatura deve ser limitada em 50°C nos sistemas de resfriamento.

#### **1.2.4.5. pH** [1-22-8-24]

O pH é um importante fator no controle da corrosão de superfície metálica, tubular ou plana (aços, latões e outros). Segundo a literatura [22] observa-se que, para pHs até 4,3, a velocidade de corrosão é bastante alta, com o ferro sofrendo dissolução em meio ácido. Entre 4,3 e 10, a taxa de corrosão independe (ou depende muito pouco) do pH. Nessa faixa, o controle de oxigênio é mais adequado. Para pHs > 10 a taxa diminui devido à passivação do ferro, até um valor mínimo próximo de 12. A partir deste ponto passa a ter comportamento anfótero, com a taxa de corrosão voltando a subir com o aumento do pH. O pH das águas de saída do condensador em estudo varia normalmente de 6,0 a 7,0. [3]

#### **1.2.4.6. Velocidade de fluxo** [1-8-21]

A velocidade de circulação da água de resfriamento não vem sendo monitorada na termoeletrica de estudo, porém, a velocidade de circulação é um parâmetro que contribui muito para os processos corrosivos que já estão em andamento principalmente pelo arraste de partículas ou depósitos de corrosão, provocando assim



um processo de deterioração denominado corrosão-erosão, que consiste na combinação do desgaste mecânico provocado pela erosão e ação eletroquímica. O resultado final será um desgaste muito maior do que se apenas o processo corrosivo ou erosivo ocorresse isoladamente, devido à ação sinérgica dos fenômenos.

Como descrito no parágrafo anterior o aumento na velocidade de circulação, aumenta a taxa de corrosão, porque pode remover as películas de produtos de corrosão aderentes ao material que estavam retardando o processo. O aumento de velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para as áreas catódicas, despolarizando a reação. Por outro lado, velocidades de escoamento muito baixas também causam problemas, pois podem levar à estagnação em curvas, sob depósitos e em frestas, com acumulação de resíduos e produtos de corrosão. Nestas condições, criam-se áreas anódicas devido à aeração diferencial e conseqüente corrosão localizada sob os depósitos. Considerando o exposto, procura-se estabelecer uma velocidade crítica de circulação, que está ligada à natureza do material metálico e à composição da água. A tabela 2 apresenta alguns valores mais indicados para velocidades por tipo de material em tubulações com água doce.

**Tabela 2.** Velocidades recomendadas para água de circulação em tubulações. [1]

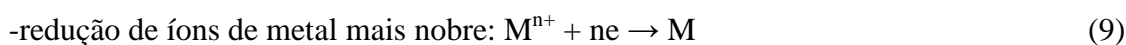
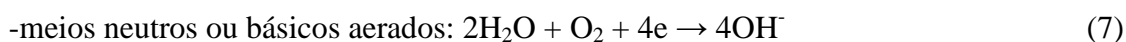
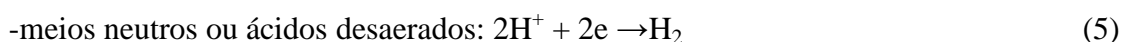
Materiais	Velocidades	
	Favoráveis (cm/s)	Limites (cm/s)
Aço carbono	120	80-180
Cobre	80	80-120
Latão almirantado	90	80-150
Cupro-níquel 70/30	230	150-300
Aço inox AISI-316	300	250-450

### **1.2.5. Teoria Básica sobre Corrosão**

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo que ocorre por meio de reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal, podendo ser de maneira uniforme ou não. [1]

As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução. São representadas em termos de uma célula eletroquímica com a oxidação ocorrendo em um eletrodo e a redução em outro eletrodo, sendo assim, essas reações são normalmente definidas como reações catódicas e anódicas. [8-9]

Quando a corrosão de um metal ocorre, íons metálicos ( $M^+$ ) deixam a superfície do metal e vão para o meio reacional. Para cada  $M^+$  liberado, um elétron é deixado para trás na superfície metálica, formando assim, sítios catódicos. Estes sítios são eliminados pela absorção deste elétron por espécies eletricamente ativas presentes no meio reacional, resultando em redução. Desta maneira, de acordo com a composição do meio, o processo catódico ocorrerá de forma diferente. [1-8-10]

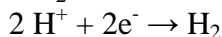
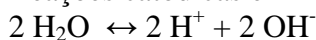


Reações catódicas que ocorrem em meios neutros, aerados e não aerados:

Reações catódicas em meio neutro aerado:



Reações catódicas em meio neutro não aerado:



Das reações catódicas acima podemos fazer observações importantes:

- a região catódica torna-se básica (há uma elevação do pH no entorno da área catódica).
- em meios não aerados há liberação de  $H_2$ , o qual é absorvido na superfície e responsável pela sobretensão ou sobrevoltagem do hidrogênio. Este fenômeno provoca o retardamento do processo corrosivo e chama-se polarização catódica.

Em meios aerados há o consumo do  $H_2$  pelo  $O_2$ , não havendo a sobrevoltagem do hidrogênio, não há, portanto, a polarização catódica e haverá conseqüentemente, a aceleração do processo corrosivo.

A composição do eletrólito na vizinhança do catodo é dependente de difusão do oxigênio no meio e da velocidade de renovação do eletrólito. Deste modo é possível a ocorrência da reação (5) em meios aerados, caso o fluxo de elétrons chegando ao catodo seja muito elevado. Um exemplo é o caso da superproteção catódica em água do mar onde a reação (7), que normalmente ocorre, pode ser sobrepujada pela reação

(5). Um sério inconveniente é a possibilidade de ocorrência do fenômeno de fragilização pelo hidrogênio produzindo trincas e/ou a diminuição da vida à fadiga.

Em meios ácidos haverá um decréscimo da acidez no entorno da área catódica e em meios básicos haverá um acréscimo da alcalinidade no entorno da área catódica.

Os produtos de corrosão nos processos eletroquímicos são, em geral, resultantes da formação de compostos insolúveis entre o íon do metal e o íon hidroxila. O produto de corrosão é, portanto, na grande maioria dos casos o hidróxido do metal corroído, ou óxido hidratado do metal.

Quando o meio corrosivo contiver outros íons poderá haver a formação de outros componentes insolúveis e o produto de corrosão pode ser constituído de sulfetos, sulfatos, cloretos, dentre outros.

Os sítios anódicos são as regiões metálicas que perdem o  $M^+$  para o meio. Em meios isentos de oxigênio, os elétrons se combinam com os íons hidrogênio produzindo hidrogênio molecular. Já na presença de oxigênio, os elétrons se combinam com o oxigênio e o hidrogênio produzindo água.

As reações anódicas resultam em oxidação, sendo que a reação mais importante e responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica, como segue a equação abaixo, que é responsável pelo desgaste do metal: [1-8]

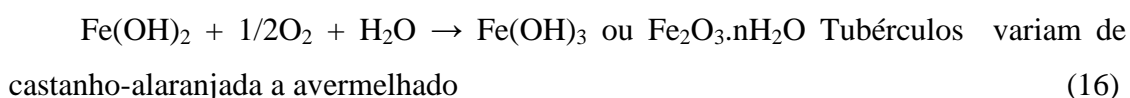


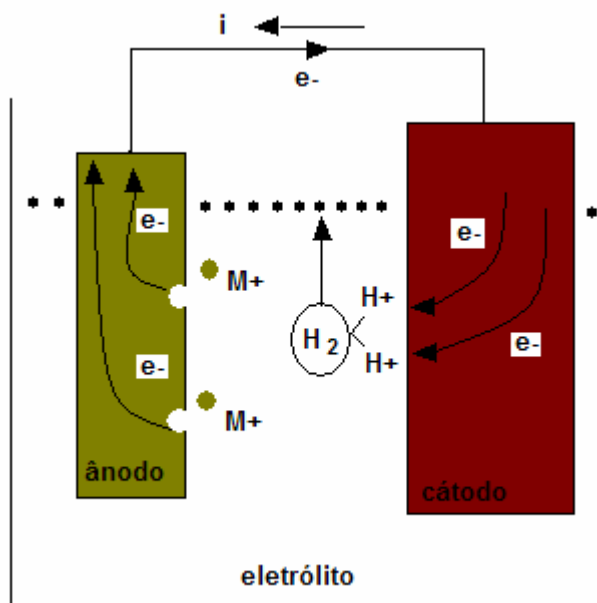
É possível perceber através das equações e da figura 3, que há perda de elétrons durante as reações de oxidação e ganho de elétrons nas reações de redução, de forma que tanto a oxidação quanto a redução, numa reação eletroquímica, ocorrem juntas e são interdependentes. [10]

Um exemplo típico que enfatiza o assunto estudado neste trabalho é a oxidação do ferro em meio aquoso aerado: [1- 4]



Ou a formação de hidróxido férrico





**Figura 3.** Célula eletroquímica ilustrando as reações de corrosão. [10]

### **1.2.6. Principais Formas de Corrosão**

Na sequência será feita uma breve descrição de alguns processos corrosivos, principalmente aqueles pertinentes ao trabalho descrito, corrosão galvânica e corrosão por pites.

#### **1.2.6.1. Corrosão uniforme** [1-4-11]

Neste caso, a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo a perda uniforme da espessura. É chamada por alguns de corrosão generalizada. Ocorre geralmente em materiais bastante uniformes na composição e relativamente susceptíveis à corrosão.

#### **1.2.6.2. Corrosão Localizada** [4-12-15]

A corrosão localizada pode ser definida como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica. A mesma, geralmente, ocorre sob condições na qual uma grande parte da superfície permanece sem ataque ou somente ligeiramente atacada.

Algumas das diversas e mais importantes formas de corrosão localizada são:

- Corrosão por pites
- Corrosão Galvânica

### **1.2.6.3. Corrosão por pites**

A corrosão por pites é definida como sendo um ataque corrosivo extremamente localizado, produzindo pequenas áreas atacadas enquanto a maior parte da superfície permanece não afetada. Pites geralmente ocorrem sobre superfícies metálicas imersas em soluções ou solos e podem ser do tipo profundo ou raso, dependendo da relação profundidade/área de ataque. [11]

A quebra da passividade, comumente ocorre em regiões favorecidas das superfícies metálicas na presença de halogenetos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), pois esses íons apresentam raio iônico reduzido o que facilita a penetração dos mesmos e a quebra da camada passivante[4-13-14]. A película passivante pode ser muito fina, freqüentemente invisível, aderente e protetora.

O crescimento de um pite é controlado pela velocidade de despolarização (consumo de elétrons) da região catódica. Em geral, este controle é feito pela quantidade e disponibilidade de oxigênio dissolvido. Resumidamente, dentro de um pite ocorre a seguinte reação: [1-4]



O aumento da concentração de  $\text{M}^{n+}$  dentro do pite provoca uma migração dos íons halogenetos, principalmente cloreto para manter a neutralidade elétrica. O cloreto metálico formado é hidrolisado pela água para formar um hidróxido metálico e ácido livre. [1-4]



A geração deste ácido baixa o pH dentro do pite (pH é aproximadamente 1,5 a 1,0) [4], favorecendo a dissolução do metal. Na superfície adjacente ao orifício do pite ocorre a reação catódica de redução de oxigênio, de acordo com a equação 14 do item 2.5 deste trabalho. No caso de aços, como o aço-carbono 1020 que será avaliado, obedecem as sucessivas equações 13, 15 e 16 do item 2.5.

Para o cobre, principal componente do latão almirantado, é sugerido: [1-4]



com sucessivos ataques do HCl formado ao cobre, segundo a equação 20. [1]



Se existir a camada de óxidos,  $Cu_2O$  e  $CuO$ , a mesma será solubilizada:



Como o  $CuCl_2$  é solúvel, a água fica com a coloração esverdeada, característica desse sal. O  $CuCl$  é menos solúvel e pode ficar aderido na superfície do metal e como pode sofrer hidrólise, isto é, decomposição pela água, formaria ácido clorídrico, ocasionando corrosão localizada por pite.

#### **1.2.6.4. Corrosão galvânica** [1-4-5-15]

Denomina-se corrosão galvânica o processo corrosivo resultante do contato elétrico de materiais diferentes ou dissimilares. Este tipo de corrosão será tão mais intensa quanto mais distantes forem os materiais na tabela de potenciais eletroquímicos, ou seja, em termos de nobreza no meio considerado.

Terá também grande influência a relação entre as áreas catódica e anódica. A relação deverá ser a menor possível a fim de se obter um desgaste menor e mais uniforme na área anódica.

Outro aspecto importante é a presença de íons metálicos no eletrólito. Quando estes íons forem de materiais mais catódicos que outros materiais onde venham haver contato, poderá ocorrer corrosão devido a redução dos íons do meio e conseqüente oxidação do metal do equipamento ou instalação.

Por exemplo, a presença de íons  $Cu^{++}$  em um eletrólito em contato com aço tenderá ocorrer a seguinte reação:



Dessa forma ocorre a oxidação do ferro e a redução (deposição) de  $Cu$ .

Podemos observar que este tipo de corrosão contempla bem o caso a ser estudado quanto à dissimilaridade de materiais em contato no meio corrosivo (salino). A tabela 3 mostra os possíveis graus de corrosão em contatos bimetálicos.

**Tabela 3.** Graus de corrosão em contatos bimetálicos. [1]

Metal de referência/ Metal de contato	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
2	B		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
3	C	B		A	A	A	A	A	A	A	B ou C	B	A	B ou C	C	A
4	C	B ou C	B ou C		B ou C	B ou C	A	A	A	A	B ou C	B ou C	A	B ou C	C	A
5	C	B	A	A		A	A	A	A	A	B ou C	B ou C	A	B ou C	C	A
6	C	B ou C	B ou C	B ou C	B		A ou C	A	A ou C	A	B ou C	B ou C	B ou C	B ou C	C	A
7	C	C	C	C	C	C		A	A	A	C	C	C	C	C	B
8	C	C	C	C	C	B	C		A	A	C	C	C	C	C	B
9	C	C	C	C	C	B	C	B		A	C	C	C	C	C	C
10	D	D	D	C	D	C	C	B ou C	B ou C		C	C	C	C	C	C
11	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		A	A	A	A	A
12	C	A ou C	A ou C	A ou C	A	A	A	A	A	A	A		A	A	O	A
13	C	C	C	C	B ou C	A	A	A	A	A	C	C		C	C	A
14	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		A	A
15	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		A
16	D	C	D	D	C	B ou C	B ou C	A	A	A	B ou C	B ou C	B ou C	B ou C	C	

1. ouro, platina, ródio e prata; 2. monel, inconel e liga níquel-molibdênio; 3. cobre-níquel, solda de prata, bronze alumínio, bronze estanho e bronze para canhão; 4. cobre, latões e alpaca; 5. níquel; 6. chumbo, estanho e soldas fracas; 7. aço e ferro fundido; 8. cádmio; 9. zinco; 10. magnésio e ligas de magnésio (cromatizadas); 11. aços inoxidáveis austeníticos, 18Cr – 8Ni; 12. aço inoxidável 18Cr – 2Ni; 13. aço inoxidável 13Cr; 14. cromo; 15. titânio; 16. alumínio e ligas de alumínio; **A.** a taxa de corrosão do metal de referência não é influenciado pela; **B.** a taxa de corrosão do metal de referência pode sofrer pequeno aumento pela ligação com o metal de contato; **C.** a taxa de corrosão do metal de referência sofre aumento considerável pela ligação com o metal de contato; **D.** na presença de umidade, mesmo em condições de pouca agressividade, evitar essas ligações sem que sejam usadas medidas protetoras; **O.** ausência de dados disponíveis.

#### **1.2.6.5. Corrosão seletiva**

Os processos corrosivos denominados de corrosão seletiva são aqueles em que se tem a formação de um par galvânico devido a grande diferença de nobreza entre dois elementos de uma liga metálica. Um dos principais tipos de corrosão seletiva é a dezincificação.

#### **1.2.6.6. Corrosão por dezincificação [1]**

Designa-se por dezincificação o processo corrosivo que se observa nas ligas contendo um percentual elevado de zinco, especialmente latões, utilizados em trocadores de calor, resfriadores ou condensadores, tubulações para água salgada, dentre outras. Do processo de corrosão resulta a destruição do zinco (material mais anódico) restando o cobre e produtos de corrosão. A ausência do zinco aumenta a possibilidade de formação de pites, principalmente em meios de alta concentração de cloretos, como o meio estudado neste trabalho.

Observa-se uma maior tendência à dezincificação nos latões com alto teor de zinco, como por exemplo: metal Muntz (60% Cu, 40% Zn ) e latão amarelo (67% Cu e 33%Zn). O processo corrosivo pode se apresentar mesmo em ligas mais resistentes, como o latão vermelho (85% Cu e 15% Zn), caso a liga pouco homogênea.

A dezincificação pode ser evitada com tratamento térmico de solubilização da liga e com uso das ligas que contenham elementos inibidores como As e o Sb. [1]

#### **1.2.7. Métodos de Proteção à Corrosão**

##### **1.2.7.1. Proteção catódica [1-25]**

A proteção catódica é uma técnica que está sendo aplicada com sucesso no mundo inteiro, e cada vez mais no Brasil, para combater a corrosão das instalações metálicas enterradas, submersas e em contato com eletrólitos.



Para a obtenção da proteção catódica dois métodos são utilizados, ambos baseados no mesmo princípio de funcionamento, que é a injeção de corrente elétrica na estrutura através do eletrólito. São eles: proteção catódica galvânica ou por anodos galvânicos ou de sacrifício e a proteção catódica por corrente impressa ou forçada.

**Proteção catódica galvânica:** (anodo de sacrifício)

Neste processo o fluxo de corrente elétrica origina-se da diferença de potencial existente entre o metal a proteger e outro escolhido como anodo e que tem potencial mais negativo na tabela de potenciais, como os citados a seguir: [1-25]

-magnésio puro

-liga de magnésio (com pequenas porcentagens de Al, Zn e Mn)

-zinco

Os materiais utilizados, na prática, como anodos galvânicos são ligas de magnésio, zinco ou alumínio.

Os anodos de magnésio, em geral, são indicados para estruturas metálicas imersas em água doce de baixa resistividade, os anodos de alumínio para proteger estruturas imersas em água do mar ou salobra e os anodos de zinco são indicados para estruturas metálicas imersas em água do mar e solos com resistividade elétrica até 1.000  $\Omega$ .cm. [1]

A vida útil dos anodos galvânicos pode ser dada pela equação: [1]

$$V = \frac{MC \cdot 0,85}{8.760 \cdot I} \quad (24)$$

Onde:

V= vida dos anodos em anos

M= massa total do anodo em kg

C= capacidade de corrente do anodo, em A.h/kg (tabelado)

I= corrente liberada pelo anodo, em Ampère (considerando toda a sua área)

0,85= fator de utilização do anodo (85 %)

8.760= fator de correção de unidades

No caso de anodos de magnésio:

$$C = 1.100 \text{ A.h/kg [1]}$$

Algumas reações de importância que se passam em sistemas de proteção catódica galvânica (no caso do anodo de magnésio) são:

Área anódica:



Área catódica:

a) aerada



b) não –aerada



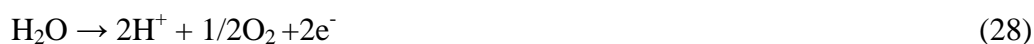
### **Proteção catódica por corrente impressa**

Nesse processo o fluxo de corrente fornecido origina-se da força eletromotriz (fem) de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua. São largamente utilizados na prática os retificadores que, alimentados com corrente alternada, fornecem a corrente elétrica contínua necessária para a proteção da estrutura metálica. Em geral a corrente aplicada depende da estrutura a ser protegida e a área exposta ao meio corrosivo. Sabendo a área é possível calcular a quantidade de corrente a ser aplicada para a devida proteção a estrutura.

Para a dispersão dessa corrente elétrica no eletrólito são utilizados anodos especiais, inertes, como, grafite, ferro-silício-cromo (14,5% de Si, 4,5 % de Cr) que, são indicados para água doce e água do mar. [1]

Na proteção catódica por corrente impressa são comuns as reações:

Área anódica:



Ou



Se o anodo não for totalmente inerte pode ocorrer a oxidação do metal (M), segundo a equação:



Se for o grafite:

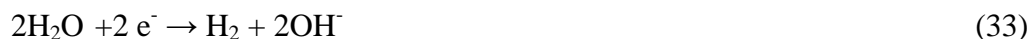


Área catódica:

a) aerada



b) não -aerada



Esse tipo de proteção não é o caso estudado aqui, mais poderia ser aplicado para amenizar os efeitos da corrosão.

### **1.2.7.2. Proteção Anódica** [1-26-27]

A proteção anódica exige que toda a área do material a ser protegido seja passivada, porém, se uma pequena parte do metal não for passivada, poderá causar uma corrosão localizada intensa.

A aplicação da proteção anódica faz com que a dissolução do filme seja impossível e, quando ocorre qualquer falha no filme, esse é automaticamente reparado pela formação de novo filme ou película protetora.

Entretanto, uma limitação séria para o uso da proteção anódica é a presença de íons halogenetos, pois, como é bem conhecida, a passivação ou manutenção do estado passivo do ferro e aços inoxidáveis é destruída pelos íons halogenetos, especialmente os cloretos, o que torna inviável esse método para o caso em estudo.

### **1.2.8. Conceitos Básicos das Técnicas Utilizadas**

#### **1.2.8.1. Titulação de precipitação-argentometria** [2]

A titulação de precipitação, que é baseada nas reações que produzem os compostos iônicos de solubilidade limitada, é uma das mais antigas técnicas analíticas. Entretanto, em razão da baixa velocidade de formação da maioria dos precipitados, existem poucos agentes precipitantes que podem ser usados em titulometria. Sem dúvida o mais usado é o nitrato de prata que é empregado na determinação dos haletos

ou ânions semelhantes ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ). Em função do uso freqüente do nitrato de prata este método muitas vezes é denominado de argentométrico.

Na titulação por argentometria é comum o uso de alguns indicadores para facilitar a determinação do ponto de equivalência. Para a determinação de cloreto, como no trabalho em questão o método escolhido é o método de Mohr, que usa como indicador o cromato de sódio (íon  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) que na reação forma um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata na região do ponto de equivalência. A concentração da prata pode ser dada por:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} \text{ mol/L} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

A concentração do íon cromato requerida para iniciar a formação do cromato de prata sob essas condições, pode ser obtida a partir da constante de solubilidade para o cromato de prata:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5})^2} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L} [2]$$

Na verdade, entretanto, uma concentração de íons cromato  $6,6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  confere à solução uma intensa cor amarela, de maneira que a formação do cromato de prata vermelho não pode ser prontamente detectada e, por essa razão concentrações menores de íons cromatos são geralmente utilizadas.

#### **1.2.8.2. Condutivimetria** [3]

Para medir a condutividade de uma solução, a mesma é colocada numa célula que dispõe de um par de eletrodos de platina adequadamente fixados em uma posição. Em geral é muito difícil medir com precisão a área dos eletrodos e o afastamento entre eles, de modo que quando se desejam valores exatos da condutividade, é necessário determinar a constante de célula mediante a calibração com uma solução cuja condutividade é conhecida; como por exemplo, soluções de cloreto de potássio. Na maioria dos casos a constante de célula é determinada pelo fabricante; para tornar possíveis as medições com soluções de condutividades muito diferentes, dispõe-se de células com uma ampla gama de constantes.

As medições se fazem pela ligação da célula a um medidor de condutividade (condutivímetro) que fornece à célula uma corrente alternada com a frequência da ordem de 1000 Hz. A corrente alternada tem por objetivo reduzir a possibilidade de eletrólise, o que provocaria a polarização dos eletrodos, porém, a corrente alternada introduz uma complicação em que a célula tem uma capacitância além da resistência. Os condutivímetros modernos têm um circuito eletrônico apropriado que elimina os efeitos da capacitância e podem medir um intervalo amplo de condutividade, como de  $0,001\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $1300\text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Para fazer correções nas condutividades em um intervalo de temperatura e ajustar esses valores de condutividade para a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , na qual o equipamento está calibrado, é usado um sensor (um termômetro de resistência de platina incorporado).

As medidas de condutividade são lidas no painel de controle. E recebe recomendações do SI para ser expressa em  $\text{S}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , normalmente é expressa em  $\mu\text{S}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{mS}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

### **1.2.8.3. Corrosão Galvânica** [1-4-11-12-28-30]

A corrosão galvânica foi descrita anteriormente como tipo de corrosão, onde existe a dissimilaridade de materiais em uma solução eletrolítica. Já a técnica conhecida como corrosão galvânica pode ser realizada em um sistema de três eletrodos: eletrodo de referência (como por exemplo, o calomelano); eletrodo de trabalho (metal menos nobre), que funciona como ânodo na pilha eletroquímica e o contra-eletrodo (metal mais nobre), que funciona como cátodo, enquanto que o eletrólito é o condutor de elétrons na solução.

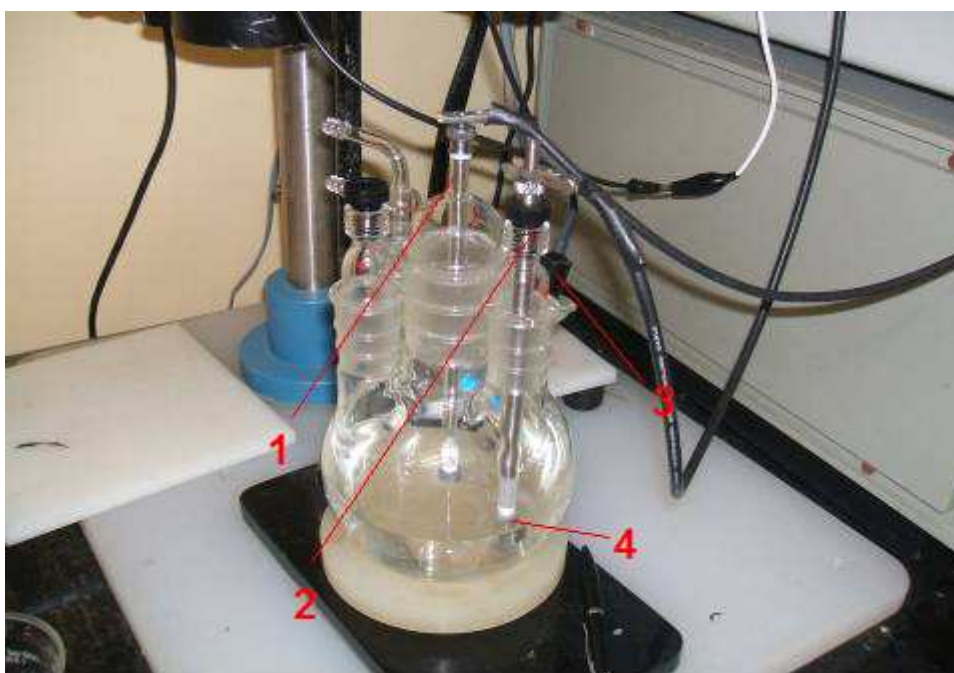
Parâmetros básicos para trabalhar com corrosão:

- os potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito;
- as reações catódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais positivo;
- as reações anódicas e suas cinéticas na superfície do metal mais negativo;
- áreas superficiais dos dois metais;
- a natureza e a condutividade do eletrólito.

A corrosão galvânica pode ser descrita em termos da teoria de potenciais mistos. Considerando-se que os potenciais de dois metais diferentes  $M_x$  e  $M_y$  são  $E_x$  e  $E_y$ , e que  $E_x$  é mais positivo que o  $E_y$ , então a transferência de elétrons ocorre de  $M_y$  para  $M_x$ , diminuindo conseqüentemente o potencial de  $M_x$  e aumentando o de  $M_y$ ,

assim, como a velocidade de corrosão de My aumenta, a de Mx diminui (ou cessa). Portanto, o metal com potencial mais positivo eletroquimicamente torna-se o cátodo e o metal com o potencial mais negativo eletricamente, o ânodo.

O equipamento utilizado (Potenciostato/Galvanostato EG&G PARC 273A) gera o plote da densidade de corrente *versus* tempo. De posse da representação gráfica, o mesmo equipamento pode fornecer através do seu programa, a integral de área que expressa a quantidade de carga em Coulomb, permitindo assim, fazer cálculos de massa consumida no eletrodo de trabalho e o conseqüente tratamento dos dados.



**Figura.4.** Célula eletroquímica usada no laboratório. 1 eletrodo de trabalho; 2 contra-eletrodo; 3 eletrodo de referência (calomelano); 4 solução eletrolítica.

#### **1.2.8.4. Perda de Massa e Taxa de Corrosão** [1-10-29]

A utilização dos corpos de prova para fazer ensaios de perda de massa é um método básico de avaliação da corrosão uniforme em vários meios corrosivos, pois se constitui na mais confiável evidência física destes processos, fornecendo informações da taxa média de corrosão generalizada. Pode ainda oferecer informações da natureza da corrosão pela análise dos produtos de corrosão depositados na superfície do corpo de prova e pela análise de imagens da superfície. De posse da taxa de corrosão podemos ainda prever as possíveis manutenções de equipamentos, pois a mesma pode ser expressa em mpy (milésimo de polegada por penetração por ano).

As maiores limitações da técnica são o excessivo tempo requerido pelo ensaio e o fato de não ser possível efetuar medidas da taxa de corrosão instantânea, além de ser indicado apenas para caso de corrosão uniforme.

Os ensaios de perda de massa permitem a determinação da taxa de corrosão de um dado material através da variação da massa deste, durante um período de imersão em um determinado meio. A expressão para o cálculo da taxa de corrosão generalizada, conforme indicado pela norma internacional NACE TM-01-69 recomenda expressar a taxa de corrosão em mpy (milésimo de polegada de penetração por ano) ou mm/ano (milímetro de penetração por ano). Podendo ser calculada conforme a equação 34.

$$TC = \text{mm/ano} = \frac{\Delta M \cdot K}{\rho \cdot A \cdot T} \quad (34)$$

Onde:

TC: taxa de corrosão,

$\Delta M$ : é a perda de massa do material (mg),

$\rho$ : densidade do material ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),

A: área do corpo de prova ( $\text{cm}^2$ ),

T: tempo de imersão (dias),

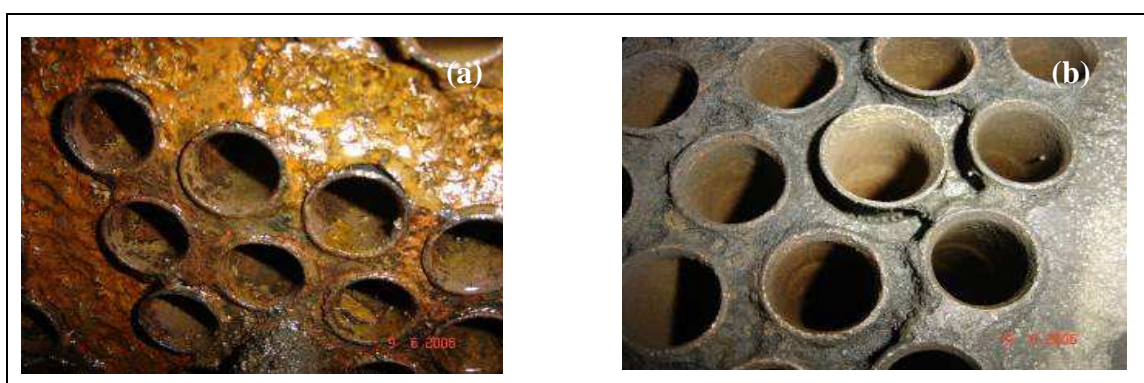
K: constante para o ajuste das unidades, neste caso vale 3,65.

Se a taxa de corrosão for expressa em mpy, o valor de K é 534. A área em  $\text{pol}^2$  e o tempo em horas.

## **2. DESCRIÇÃO DA OCORRÊNCIA**

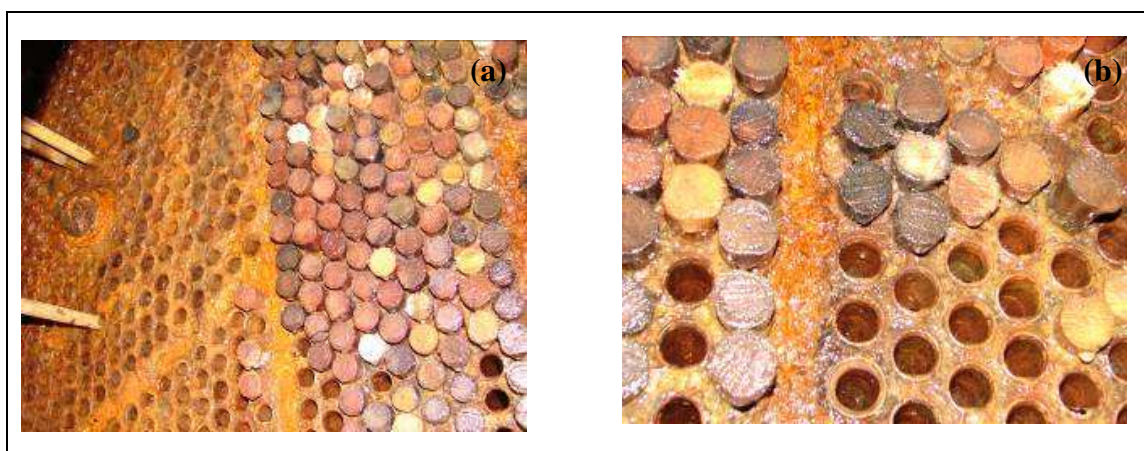
O condensador da usina termoeletrica em estudo recebe água do Rio Tubarão para o processo de resfriamento do vapor úmido da turbina de baixa pressão. Este vapor é resfriado e conduzido para as polidoras para fazer o devido tratamento antes de entrar em circulação no ciclo fechado.

O condensador apresentava perda de rendimento e através das inspeções observou-se que haviam uma corrosão generalizada no espelho e alguns tubos rompidos, como mostram as figuras 5(a) e (b).



**Figura 5.** (a) espelho corroído; (b) espelho após jateamento.

Os tubos rompidos foram tamponados ou plugados e mesmo assim havia risco de que novos tubos romperiam em serviço por experiência das equipes de manutenção e operação, como mostram as figuras 6 (a) e (b).

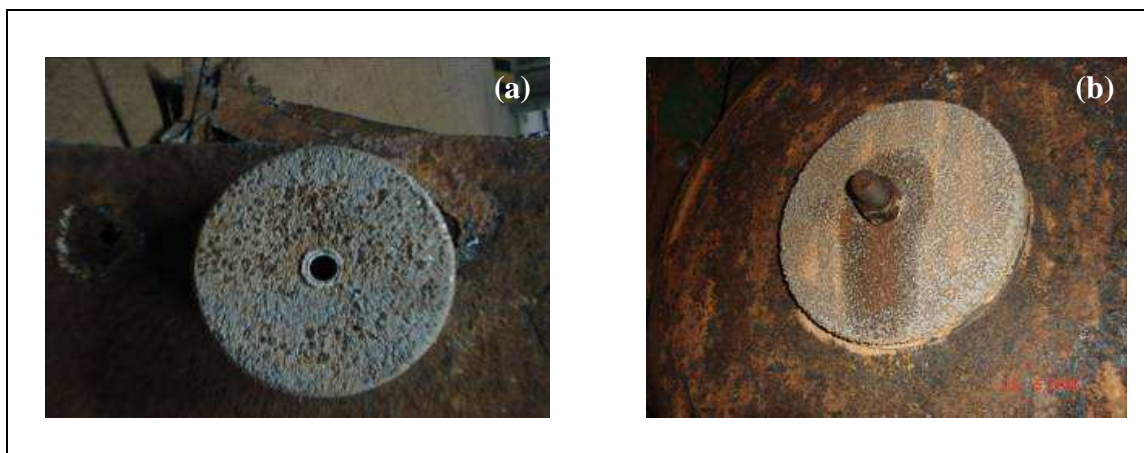


**Figura 6.** (a) tubos sendo tamponados; (b) aspecto dos tubos tamponados.



A inspeção realizada, em aproveitamento a uma parada da unidade permitiu a constatação de que em determinadas áreas havia uma corrosão acentuada no espelho e conseqüente depósitos de corrosão nos tubos. Estas áreas estão localizadas junto à região de entrada de água de resfriamento, no espelho.

Além da corrosão do espelho verificou-se um consumo excessivo dos anodos de sacrifício fixado nas paredes da escotilha do condensador (figuras.7 (a) e (b)).



**Figura 7.** (a) anodo removido do condensador; (b) anodo fixo a uma escotilha do condensador

### **2.1 Provável Causa**

A provável causa da corrosão do espelho e tubos e o consumo excessivo do anodo de sacrifício, ocasionando falhas no sistema de resfriamento (condensador) serão discutidos neste trabalho. Porém, o monitoramento da qualidade físico-química da água feito pela empresa geradora de energia nos últimos anos apontou alta condutividade (tabela 4) e altas concentrações de cloreto o que provavelmente está relacionada às variações de marés e o baixo nível do Rio Tubarão. Estas condições seriam favoráveis para ocasionar este tipo de corrosão e conseqüente falha no sistema [1].

**Tabela.4.** Dados de monitoramento das águas de resfriamento cedidos pela empresa geradora de energia (Tractebel Energia – Capivari de Baixo)

Data da coleta	Hora da coleta	Condições do tempo	Chuvas nas últimas 24 hrs (mm)	T°C	pH	Condutividade (uS/cm)
10/04/2006	8:55	CHUVA	0,0	21,0	6,5	1384
11/04/2006	09:15	BOM	1,4	26,0	6,4	81
25/04/2006	08:45	BOM	2,2	28,5	6,6	1025
27/04/2006	09:45	BOM	2,2	29,0	6,6	94
04/05/2006	08:30	BOM	0,0	26,0	6,9	5360
22/05/2006	08:51	NUBLADO	0,0	23,5	6,7	968
24/05/2006	09:45	BOM	0,0	25,0	6,8	752
05/06/2006	09:00	BOM	0,0	23,0	6,6	495
07/06/2006	08:20	BOM	0,0	27,0	7,0	957
14/06/2006	09:00	BOM	0,0	28,0	6,6	921
26/06/2006	08:55	BOM	0,0	28,0	6,7	827
05/07/2006	08:30	BOM	0,0	30,0	7,1	2540
12/07/2006	10:15	BOM	0,0	30,0	6,6	1033
19/07/2006	09:30	BOM	0,0	29,0	6,7	617
31/07/2006	08:00	BOM	0,0	21,0	6,9	666
03/08/2006	10:00	BOM	0,0	24,5	6,8	2120

### **3.OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos Gerais**

Monitorar as características físico-químicas da água de resfriamento para um melhor entendimento dos mecanismos de corrosão, estabelecendo assim correlações com as análises físico-químicas da água de resfriamento e as análises eletroquímicas em laboratório.

Propor medidas para minimizar os efeitos corrosivos no condensador, a partir dos resultados obtidos.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Realizar coletas de água de resfriamento para o devido monitoramento e avaliação eletroquímica.
- Fazer em laboratório ensaios eletroquímicos em condições semelhantes a do condensador, para determinar as causas responsáveis pelos processos de corrosivos do espelho.
- Estudar a eficiência do anodo de sacrifício no meio corrosivo em questão.
- Estabelecer condições de possíveis manutenções ou prevenção em relação o meio corrosivo, sugerindo a empresa medidas alternativas a partir dos dados obtidos em laboratório.

## **4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1. Equipamentos**

- Potenciostato/ galvanostato EG&G PAR modelo 273A
- Condutivímetro Tecnal (Tractebel Energia)
- pHmetro Tecnal TEC-2
- Célula eletroquímica com entrada para três eletrodos ASTM G5-1995
- Voltímetro Instrutherm
- Vidrarias adequadas ao experimento (béqueres, funis e outros)

### **4.2. Materiais e Reagentes:**

#### **Reagentes:**

- Água coletada do Rio Tubarão
- Nitrato de Prata - Riedel-de-Haen
- Dicromato de sódio - Sigma
- Ácido clorídrico - Nuclear
- Trióxido de cromo - Sigma
- Nitrato de bário - Sigma

#### **Eletrodos:**

- Latão almirantado ASTM B111 – liga C464
- Aço-carbono 1020 - A515 Gr60
- Liga de Magnésio (96 a 98 % de Mg)
- Amostra de cobre metálico
- Haste de grafite

#### **Materiais Adicionais :**

- -Vidrarias de laboratório (béqueres, funis...)
- -Papel filtro

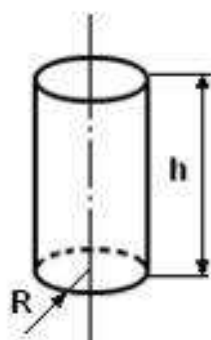
- - Lixas 280 e 360
- - Suportes e garras
- - Haste de inox para suportar as amostras
- - Eletrodo de referência de Calomelano
- - *Nylon 66*

#### **4.3. Confeção dos Corpos de Prova e Eletrodos Auxiliares**

Os corpos de prova e os eletrodos auxiliares foram confeccionados na oficina mecânica do Departamento de Física da UFSC, sendo que o eletrodo auxiliar foi confeccionado em forma de hastes em aço inox e os corpos de prova como eletrodos com as ligas de interesse.

As amostras foram confeccionadas na forma de cilindros oco ou maciço conforme as figuras 8 e 9. As respectivas áreas foram calculadas segundo as medidas descritas junto das figuras 8 e 9.

##### **Amostras do aço-carbono e anodo de sacrifício:**



**Figura 8.** Base para confecção das amostras do anodo e do aço

##### **Descrições:**

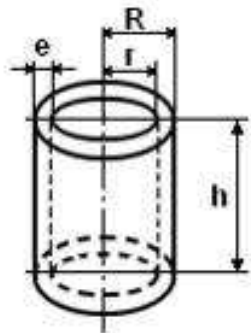
- S - Soma das áreas das bases e da área lateral do cilindro
- Sb- Área das bases
- SL - Área lateral do cilindro
- R - Raio do Cilindro = 6 mm
- h – Altura do Cilindro = 11,4 mm

Área total da amostra é:

$$S(\text{total}) = S(\text{lateral}) + 2 S(\text{base})$$

$S = 653,4 \text{ mm}^2$  (área aproximada dos corpos de prova do anodo e do aço-carbono)

### Latão almirantado (tubos)



**Figura 9.** Base para confecção do corpo de prova do latão almirantado.

### Descrições:

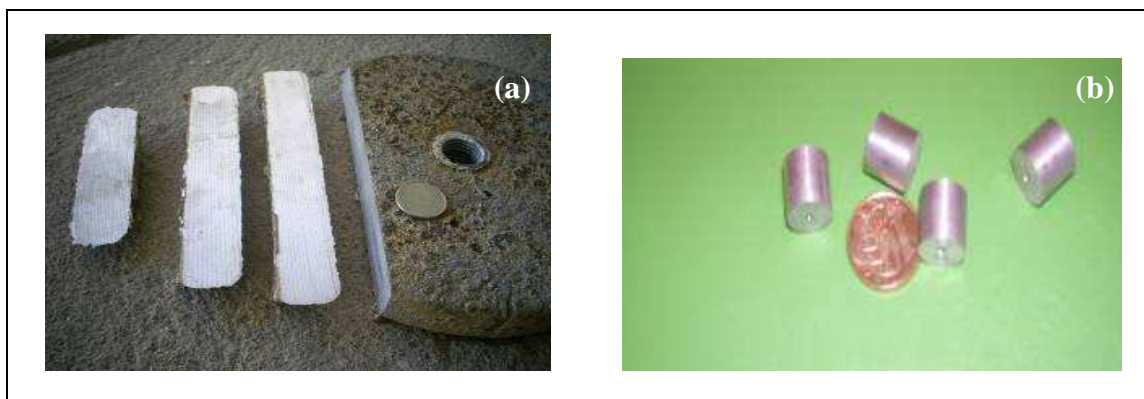
- $S_L$  - área lateral externa do cilindro
- $S_{Tb}$  - área total das bases
- $R$  - Raio Externo do cilindro = 7 mm
- $r$  - Raio Interno do cilindro = 6 mm
- $h$  - Altura do cilindro = 13mm
- $e$  - Espessura da parede do cilindro = 1mm

Área total da amostra é

$$S_T = S_{Tb} + S_L$$

$$S_T = 653,4 \text{ mm}^2 \text{ (área aproximada dos corpos de prova de latão)}$$

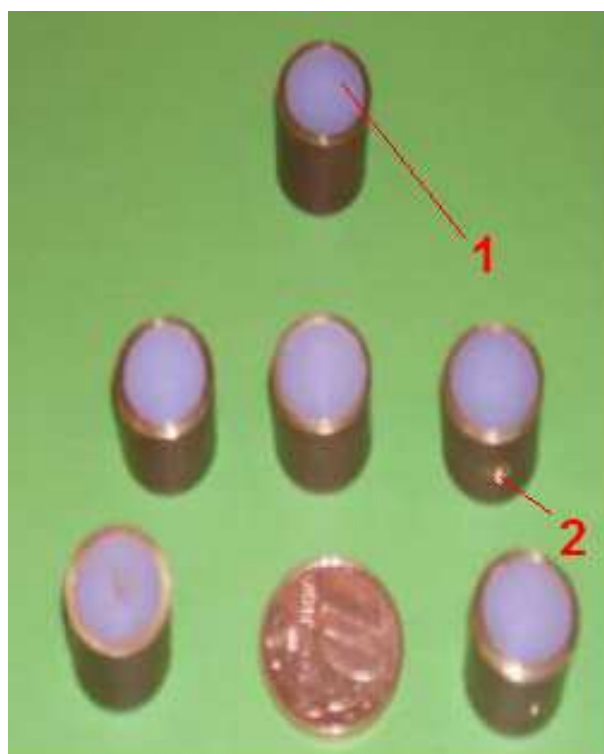
Para as amostras do anodo de sacrifício foram inicialmente feitos cortes no mesmo, como mostra a figura 10 (a) e em seguida confeccionadas amostras cilíndricas maciças com rosca 2,5 e 3,0 mm em uma das bases, como na figura 10 (b).



**Figura 10.** (a) Anodo de sacrifício; (b) Amostras confeccionadas a partir do anodo de sacrifício.

Para o aço foram confeccionadas amostras semelhantes as do anodo com as mesmas medidas.

Para o latão almirantado foi necessário revestir o cilindro oco (amostra) com Nylon para fazer uma rosca na lateral de 2,5 ou 3,0 mm para fixação na haste de suporte como mostra a figura 11.



**Figura 11.** Amostras do latão almirantado. (1) revestimento de *nylon*; (2) rosca de 2,5 e 3,0 mm.

### **Haste suporte**

Foram feitas duas hastes com o objetivo de segurar as amostras durante os ensaios eletroquímicos como mostra a figura 12.



**Figura 12.** Foto ilustrativa da haste-suporte. (1) haste de aço inox; (2) suporte de vidro; (3) suporte tubular; (4) suporte de *nylon*, (5) amostra.

Estas hastes foram acopladas, segundo a figura 4, na célula galvânica.

### **4.4.Técnicas e Procedimentos Experimentais**

Técnicas, como, condutimetria, argentometria, corrosão galvânica e taxa de corrosão foram descritas anteriormente. Também será realizado eventuais análises de pH com auxílio de um pHgâmetro devidamente calibrado.

#### **4.4.1. Condições de Coletas de Água**

As coletas de amostra de água foram feitas no Rio Tubarão pela Empresa Geradora de Energia, segundo a planilha de execução elaborada no laboratório. Nesta planilha constam dados das variações de maré segundo o mapa de marés e eventuais períodos chuvosos ou de estiagens. As condições de coleta são apresentadas na tabela 5.



**Tabela. 5.** Planilha para coleta de água do Rio Tubarão no canal de fuga da unidade geradora de energia de Capivari de Baixo. (Tubarão)

Data da coleta	Horário ideal para a coleta	Variação de maré
29/08	8:00 as 9:00	Alta
30/08	8:00 as 9:00	Alta
31/08	8:00 as 9:00	Alta
14/09	9:30 as 14:00	Alta
15/09	10:30 as 14:30	Alta
30/10	8:00 as 9:00	Baixa com estiagem
31/10	8:00 as 9:00	Baixa com estiagem
01/11	8:00 as 9:00	Baixa com estiagem
02/11	8:00 as 9:00	Baixa com estiagem
03/11	8:00 as 9:00	Baixa com estiagem
06/11	8:00 as 9:00	Alta com chuva*
07/11	8:00 as 9:00	Alta com chuva*
08/11	8:00 as 9:00	Alta com chuva*
10/11	8:00 as 9:00 e 14:00 as 16:00	Alta
11/11	8:00 as 9:00	Alta
20/11	8:00 as 9:00	Baixa com chuva**

\* Possibilidade de chuva.

\*\*Dia ideal para coleta de água de baixa condutividade

#### **4.4.2. Condutimetria, Argentometria e pH**

As determinações de condutividade, cloreto e pH das amostras foram realizadas nos laboratórios da Tractebel Energia em Capivari de Baixo no momento das coletas com os seguintes equipamentos ou métodos.

- Condutividade: condutímetro Tecnal
- Cloreto: Argentometria, Método de Mohr
- pH: pHmetro Tecnal TEC-2

#### **4.4.3. Ensaios Eletroquímicos**

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando um potenciostato/galvanostato da marca EG & G PARC modelo 273A, interfaceado com um microcomputador. A célula eletroquímica vista na figura 4 foi montada com um sistema de três eletrodos e segue as normas da ASTM G 5 [30]. O eletrodo de trabalho é o próprio corpo de prova: anodo de sacrifício de magnésio, espelho em aço-carbono

1020 e a liga acoplada (aço + latão). O eletrodo de referência é do tipo calomelano e o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar foi usado o aço ou o latão conforme a natureza do experimento.

#### **4.4.3.1. Corrosão galvânica**

Foram feitos ensaios eletroquímicos para avaliar a corrosão galvânica com duração de uma hora nas amostras de água coletada em períodos de variações de maré, com preferência para maré baixa em período chuvoso e maré alta. Os corpos de prova usados foram obtidos do condensador, com especificações tais como mostra a tabela 6.

**Tabela 6.** Materiais utilizados como eletrodos de trabalho e contra-eletrodos.

<b>Eletrodo de trabalho</b>	<b>Contra-eletrodo</b>
Anodo de sacrifício	Aço-carbono 1020
Anodo de sacrifício	Latão Almirantado
Aço-carbono 1020	Latão Almirantado
Anodo de sacrifício	Aço-Latão (acopados)

O equipamento por sua vez nos forneceu o plote da intensidade de corrente *versus* tempo. O próprio *software* “Corrosion Analysis” permite determinar a quantidade de carga (Q), fazendo a integral de área e facilitando os cálculos de massa consumida no eletrodo de trabalho segundo a equação 35. [4-5]

$$m = \frac{PM \cdot Q}{F \cdot ne^-} \quad (35)$$

**m**= massa da substância

**PM**= peso molecular da espécie

**Q**= Quantidade de carga envolvida no processo (integral de área)

**ne<sup>-</sup>**= número de e<sup>-</sup> envolvidos no processo

**F** = constante de Faraday

#### **Parâmetros para corrosão galvânica:**

Tempo= 1 hora

Eletrodo de referência= Calomelano

Eletrodo de trabalho = Ligas metálicas (Anodo de sacrifício ou Aço)

Contra-eletrodo= aço ou latão

Densidade das ligas: [1]

Aço-carbono =  $7,8 \text{ g/cm}^3$

Latão Almirantado=  $8,7 \text{ g/cm}^3$

Anodo de Sacrifício =  $1,72 \text{ g/cm}^3$

Área exposta das amostras=  $6,00 \text{ cm}^2$  a área total da amostra foi de aproximadamente  $6,53 \text{ cm}^2$ , mais em função da junção amostra e haste, houve uma perda de área de aproximadamente  $0,53 \text{ cm}^2$ .

**Tabela 7.** Características e propriedades das amostras de água utilizadas no experimento.

Amostra	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	Cloreto (ppm)	pH
Água de maré alta	3850	1646	6,7
Água de maré baixa com chuva	64	7	6,4

#### **4.4.3.2. Taxa de corrosão** [1-28-29]

A taxa de corrosão foi determinada nas amostras do anodo de sacrifício *versus* as ligas acopladas (aço+latão) seguindo a norma ASTM-G1 em uma tentativa de prever a sua duração em água de alta e baixa condutividade, ou seja, maré alta e maré baixa com período chuvoso. Estas amostras foram devidamente pesadas e em seguida feito o ensaio eletroquímico de corrosão durante uma hora nas soluções de estudo.

#### **Perda de massa:**

Após o ensaio eletroquímico os corpos de prova foram devidamente lavados para remover o excesso de óxidos e outros produtos de corrosão. Em seguida foi realizado os ensaios de perda de massa conforme recomendação da norma ASTM-G1. Preparando-se um litro de solução aquosa com 200 g de  $\text{CrO}_3$ , 10 g de  $\text{AgNO}_3$  e 20g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Esse ensaio foi feito dividindo-se os 1000 ml de solução em várias alíquotas de aproximadamente 25 mL para efetuar as lavagens até que a massa do corpo de prova fosse constante, indicando graficamente a perda de massa. É importante observar que no processo de limpeza ou de lavagens não foi usado ácido clorídrico, pois o mesmo poderia atacar eletrodo de trabalho (magnésio) alterando consideravelmente os resultados.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 Coleta de Amostras**

A tabela 8 mostra resultados das análises de água na qual podemos verificar que as mudanças das condições climáticas ou as variações de maré, principalmente, alteram consideravelmente a condutividade da água e a quantidade de cloreto.

Em períodos de maré alta e tempo bom a tendência é a condutividade ser alta devida o excesso de salinidade vinda com o aumento das marés. Porém, em períodos de maré alta com chuva, mesmo com a possibilidade do aumento da salinidade a condutividade é diminuída em função das chuvas e água doce que desce das encostas aumentando o nível do rio e diluindo os possíveis sais dissolvidos com conseqüente diminuição na concentração de cloreto.

Em períodos de maré baixa podemos verificar que na estiagem ainda temos condutividade relativamente alta. Isso em função de acúmulos de picos salinos, resultantes dos processos de maré alta. Em maré baixa com chuva verificamos que a condutividade diminui em muito como também a concentração de cloreto. Isso em função do excesso de chuvas que aumenta o nível do rio com conseqüente diminuição na concentração de cloreto.

**Tabela 8.** Resultados das análises de água do Rio Tubarão no canal de fuga da unidade geradora de energia de Capivari de Baixo. (Tubarão)

<b>Data da coleta</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade (uS/cm)</b>	<b>Cloreto (ppm)</b>	<b>Variação de Maré</b>
29/08	6,7	2940	1225	Alta
30/08	6,7	4400	1161	Alta
31/08	6,7	1650	765	Alta
14/09	6,8	7750	3370	Alta
15/09	6,9	9180	4173	Alta
30/10	6,2	1700	880,6	Baixa com estiagem
31/10	6,7	1241	574,2	Baixa com estiagem
01/11	6,7	1136	570,1	Baixa com estiagem
02/11	6,7	1030	574,3	Baixa com estiagem
03/11	6,7	1400	765,7	Baixa com estiagem

06/11	6,7	562	206,7	Alta com chuva*
07/11	6,7	400	183,8	Alta com chuva*
08/11	6,7	103	84,2	Alta com chuva*
10/11	6,8	2430	1148,6	Alta
11/11	6,8	5400	2297,2	Alta
20/11	6,4	64	7,0	Baixa com chuva

Para realizar os ensaios eletroquímicos em água de maré alta e visando otimizar o curto prazo de execução deste trabalho, foi feita a mistura de 2 litros das amostras coletadas nos dias de melhor condutividade, resultando em 12 litros de amostra, conforme a tabela 9. Foi medida a nova condutividade após a mistura e também a quantidade de cloreto.

**Tabela 9.** Amostras usadas para fazer a mistura e obter 12 litros de solução.

Dia da coleta	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Cloreto em ppm
29/ 08	2940	1225
30/ 08	4400	1161
14/ 09	7750	3370
15/ 09	9180	4173
10/ 11	2430	1148,6
11/ 11	5400	2297,2
<b>Amostra Resultante*</b>	<b>3850</b>	<b>1646</b>

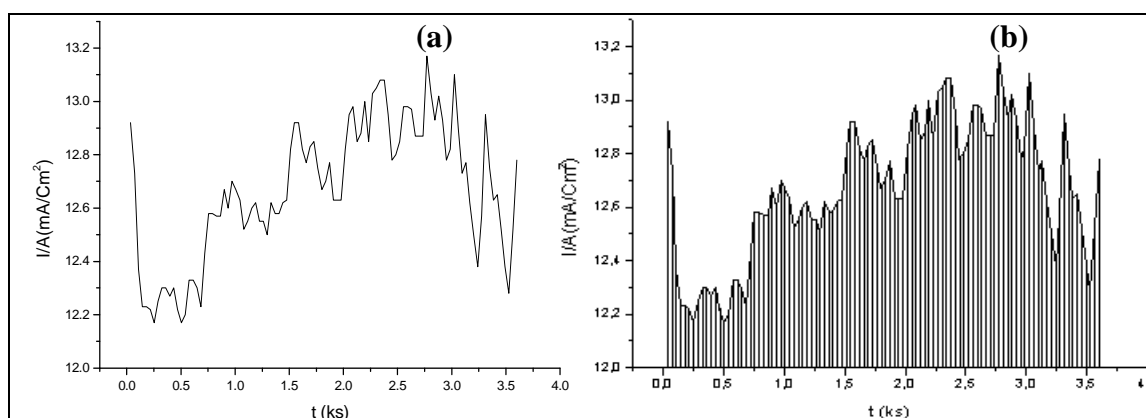
\* medidos no laboratório da Tractebel Energia.

Para ensaios em maré baixa foi usado um total de 12 litros de amostra coletada no dia **20.11**, na condutividade indicada na tabela 8. Pois neste período de chuva a condutividade foi extremamente baixa o que seria importante para efeitos de comparação, principalmente quanto à eficiência do anodo de sacrifício e também para estudos da corrosão do espelho em meios diferentes.

## **5.2 Corrosão Galvânica**

### **5.2.1 Resultados Gráficos e Cálculos de Massa Consumida no Eletrodo de Trabalho**

A seguir são mostrados gráficos dos ensaios de corrosão nas soluções de teste. As figuras 13 (a) e (b) ilustram a curva obtida do experimento Corrosão Galvânica e a curva integrada respectivamente.



**Figura 13.** (a) Corrosão Galvânica do anodo de sacrifício vs o aço carbono em solução salina de condutividade 3850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . (b) Gráfico da integração de corrente da figura 13 (a).

Na sequência desta exposição de resultados, os gráficos da corrosão galvânica serão mostrados na forma de corrente integrada, pois o objetivo aqui é obter a quantidade de carga (Q) para calcular a massa consumida no eletrodo de trabalho segundo a equação 34 e as semi-reações a seguir para os principais componentes dos eletrodos de trabalho.

#### **Semi-reações para cada caso:**

Anodo como eletrodo de trabalho:  $\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

(praticamente Mg 96 a 98 %)

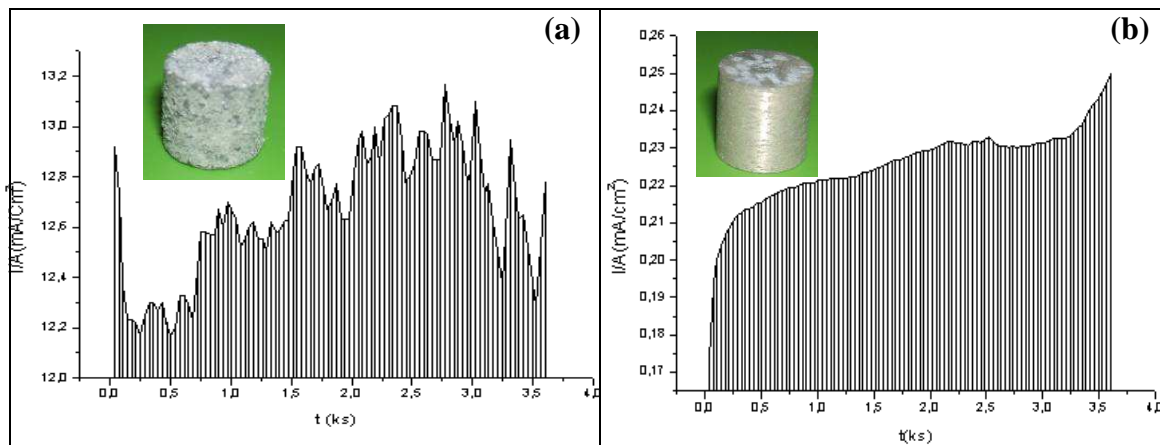
Aço- carbono como eletrodo de trabalho:  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

(praticamente Fe)

Os dados obtidos são apresentados na tabela 10

Os gráficos na forma de densidade de corrente vs tempo foram obtidos dos experimentos com amostras de água para maré alta e baixa respectivamente.

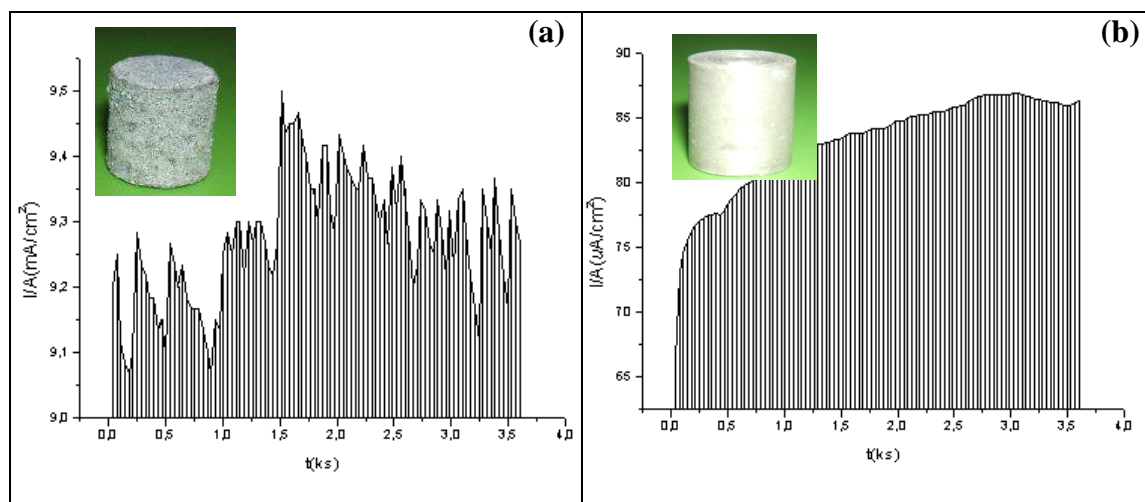
**Ensaio eletroquímico para água de maré alta e maré baixa– Anodo de sacrifício (ET) vs Aço-Carbono 1020 (CT)**



**Figura 14.** (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para **maré alta**. (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , para **maré baixa**. No detalhe, os corpos de prova após o ensaio.

Considerando a quantidade de carga (Q) média e a massa consumida calculada e expressa na tabela 10, podemos verificar que o consumo do anodo de sacrifício (Mg) é muito maior em águas de condutividade alta do que quando comparado com água de baixa condutividade. Isso está associado diretamente à salinidade da água ou à presença de cloreto o que eleva consideravelmente o processo corrosivo. Podemos observar também o aspecto visual das amostras, mesmo sem uma análise química imediata seria possível dizer onde a corrosão foi mais severa.

**Ensaio eletroquímico para água de maré alta e maré baixa –Anodo de sacrifício (ET) vs Latão Almirantado (CT)**

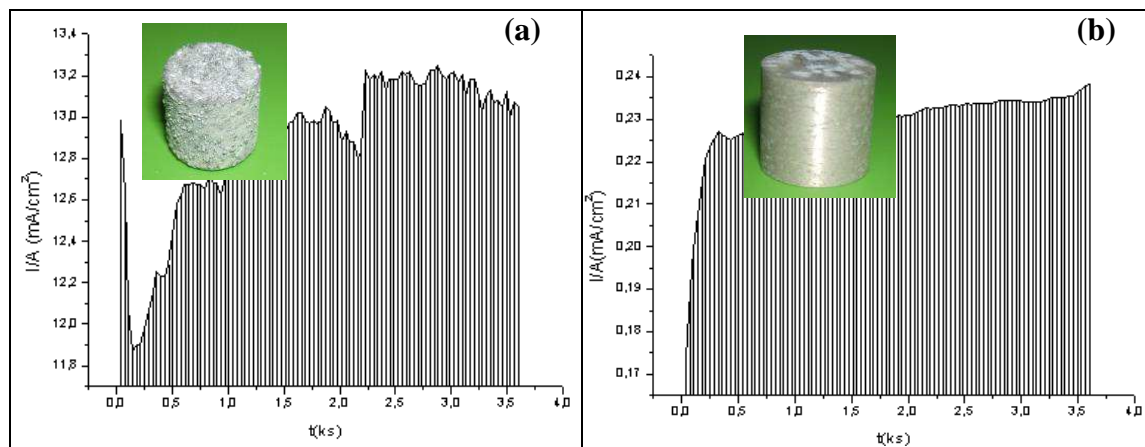


**Figura 15.** (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ., para **maré alta**. (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , para **maré baixa**. No detalhe, os corpos de prova após o ensaio.

Mais uma vez é evidenciada a corrosão mais severa do anodo em água de condutividade alta como mostra os dados da tabela 10. Porém neste ensaio a corrosão do anodo é menor quando comparado ao caso anterior (anodo vs aço), isso possivelmente pelo fato de que os tubos de cobre não sofrem processos corrosivos consideráveis tanto em água doce quanto em águas salinas segundo a referência 1. Pois o cobre forma uma camada passivante (película protetora) na sua superfície quando em contato com o eletrólito. Desta forma o anodo não precisa desprender uma quantidade de corrente como no caso anodo vs Aço. Sabemos também que temos aqui um caso de proteção catódica e a corrente despreendida pelo anodo de sacrifício está diretamente relacionada com a susceptibilidade do material a ser protegido em sofrer corrosão. [1]



**Ensaio eletroquímico para água de maré alta e maré baixa – Anodo de sacrifício (ET) vs Ligas Acopladas [Aço-Carbono 1020 + Latão Almirantado] (CT):**

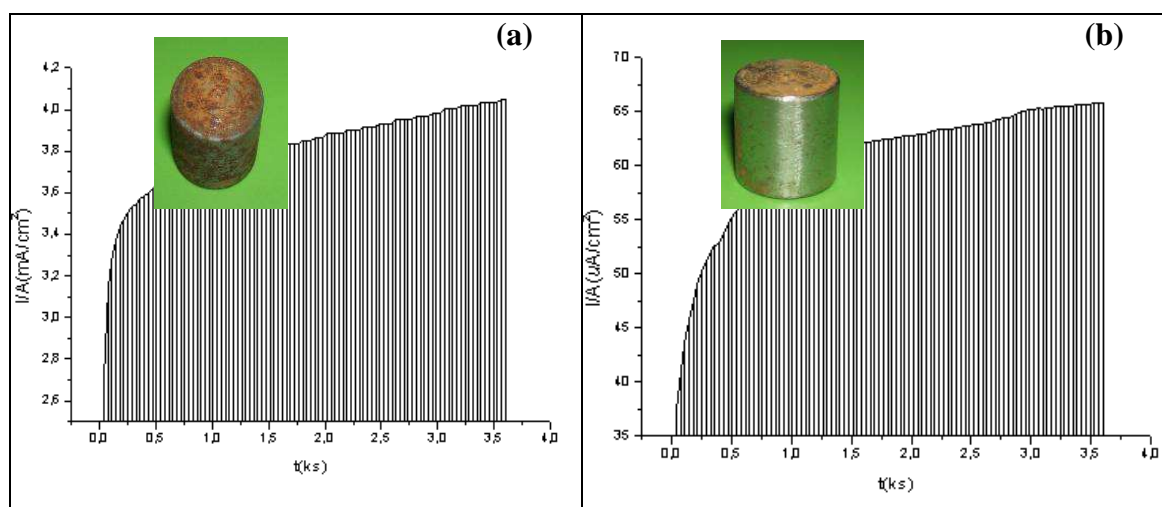


**Figura 16.** (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ., para **maré alta**. (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando anodo de sacrifício como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , para **maré baixa**. No detalhe, os corpos de prova após o ensaio.

Este ensaio do anodo de sacrifício vs o acoplamento latão mais aço, simula o que realmente ocorre com os materiais na entrada do condensador. Observando os dados obtidos na tabela 10, verificamos que a corrosão do anodo é semelhante ao primeiro caso aqui descrito, ou seja, se aproxima dos valores obtidos quando temos anodo vs aço. Isso é facilmente explicado pela presença do aço acoplado ao latão. A diferença na quantidade de carga ( $Q$ ), possivelmente está associada ao fato de que o aço está em contato com o latão (materiais dissimilares) o que aumenta a sua susceptibilidade a corrosão exigindo uma densidade de corrente maior do anodo.

Em ambos os experimentos apresentados até aqui, observamos que o anodo sofre uma corrosão rápida e intensa quando imerso em água de alta condutividade. Essa corrosão intensa prejudica a sua eficiência, pois forma rapidamente uma camada espessa de óxidos e partículas que estavam suspensas em solução. Essa camada seria formada normalmente, porém levaria muito mais tempo se este anodo estivesse em contato apenas com água doce, para a qual ele é indicado. [1]

**Ensaio eletroquímico para água de maré alta –Aço-Carbono 1020 (ET) vs Latão Almirantado (CT):**



**Figura 17.** (a) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando aço-carbono como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 3850  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ., para **maré alta**. (b) Resultado gráfico do ensaio eletroquímico utilizando aço-carbono como eletrodo de trabalho, em solução de condutividade 64  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , para **maré baixa**. No detalhe, os corpos de prova após o ensaio.

Observando os corpos de prova em detalhe na figura 17 e os dados da tabela 10, podemos afirmar que o aço também sofre com as variações de marés e a conseqüente presença de picos de sal na água de alimentação. Observamos também que esses materiais no condensador estão em contato o que aumenta em muito os processos corrosivos (tabela.3) no espelho, composto de aço-carbono de **baixo teor de liga**.

Com base nas tabelas 1 e 3 e nos dados obtidos, podemos afirmar que a dissimilaridade de materiais e a distância dos mesmos (aço e latão) na série galvânica para água salgada, vem contribuindo em muito para o aumento da corrosão do espelho.

Durante este experimento observou-se a formação de tubérculos (produtos de corrosão pouco-solúveis ou insolúveis) castanho-alaranjado à avermelhado, o que indica a possível oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  durante o processo, como apresentado na figura 18.



**Figura 18.** Solução após ensaio de corrosão utilizando aço-carbono.

A tabela a seguir resume os dados obtidos de três experimentos e o respectivo desvio padrão, calculado segundo a equação 35.

$$s = [\Sigma(X_i - \bar{X})^2 \cdot (N-1)^{-1}]^{1/2} \quad (35)$$

**Tabela 10.** Dados obtidos através dos experimentos de corrosão galvânica.

Eletrodo de Trabalho (ET)	Contra-Eletrodo (CT)	Q (C/cm <sup>2</sup> ) ± s Maré Alta	Q (C/cm <sup>2</sup> ) ± s Maré Baixa	Massa Consumida Maré Alta (g/cm <sup>2</sup> )	Massa Consumida Maré baixa (g/cm <sup>2</sup> )
Anodo	Aço	45,16 ± 0,01	0,80 ± 0,02	5,68x10 <sup>-3</sup>	1,01x10 <sup>-4</sup>
Anodo	Latão	33,05 ± 0,02	0,29 ± 0,04	4,16x10 <sup>-3</sup>	3,65x10 <sup>-5</sup>
Anodo	Liga acoplada	45,81 ± 0,20	0,82 ± 0,01	5,77x10 <sup>-3</sup>	1,03x10 <sup>-4</sup>
Aço	Latão	13,56 ± 0,01	0,22 ± 0,02	3,93x10 <sup>-3</sup>	6,38x10 <sup>-5</sup>

### **5.3.Taxa de Corrosão**

#### **5.3.1.Resultados da Perda de Massa**

Considerando a figura 19, verificamos que a perda de massa para o anodo de sacrifício foi muito maior (39,2 mg ou  $3,92 \times 10^{-2}$ g) em água de alta condutividade do que quando comparado com a perda de massa (0,69 mg ou  $6,9 \times 10^{-4}$ g) em água de condutividade baixa. Podemos observar também que se esses valores forem divididos por seis, teremos a massa consumida por  $\text{cm}^2$  o que ficaria bem próximo dos valores obtidos na tabela 10 para anodo (ET) vs as ligas acopladas (CT). Esses dados são mostrados na tabela 11.

A pequena diferença possivelmente esta relacionada ao fato de que o anodo de magnésio é muito susceptível a corrosão e mesmo tratado com solução aquosa pode haver um pequeno consumo da matriz onde não houve corrosão anteriormente (ensaio eletroquímico).

**Tabela 11.** Tabela que compara valores de perda de massa pelo método convencional e massa consumida no eletrodo de trabalho (método eletroquímico).

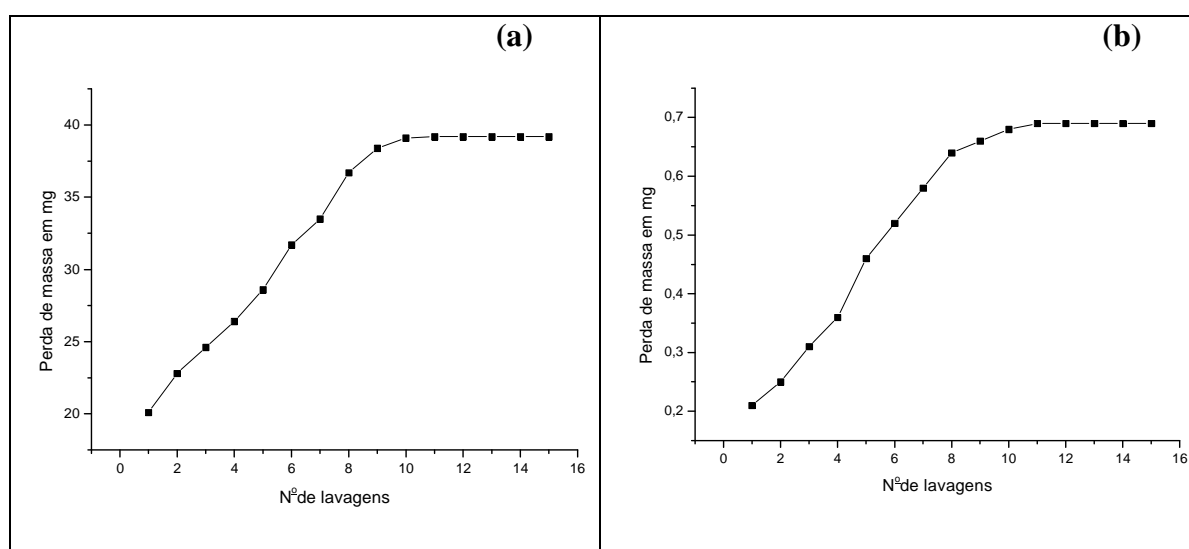
Eletrodo de Trabalho (ET)	Contra-Eletrodo (CT)	Perda de massa (método convencional) Maré Alta ( $\text{g/cm}^2$ )	Perda de massa (método convencional) Maré baixa ( $\text{g/cm}^2$ )	Massa Consumida (método eletroquímico) Maré Alta ( $\text{g/cm}^2$ )	Massa Consumida (método eletroquímico) Maré baixa ( $\text{g/cm}^2$ )
Anodo	Liga acoplada	$6,53 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-4}$	$5,77 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-4}$

As taxas de corrosão calculadas segundo a equação 34 e expressos em milímetros de penetração por ano (mm/ ano), forneceram os seguintes valores, 332,74 para condutividade alta e 5,86 para condutividade baixa.

Na realidade ficaria difícil fazer previsões do tempo de duração do anodo nas circunstâncias estudadas. Pois o meio em que ele se encontra não é constante em função das variações de maré. Porém no primeiro caso, a taxa de corrosão é extremamente alta o inviabilizaria o uso do anodo de magnésio neste meio. No segundo caso a taxa de corrosão de 5,86 mm/ano está relativamente boa, pois nestas condições o anodo seria eficiente durante quase dois anos. Segundo o fabricante desse material, a sua eficiência é comprometida quando 40 % do seu volume é consumido.

Como o volume do anodo é em torno de  $746,61 \text{ cm}^3$ , restariam no momento da troca  $447,97 \text{ cm}^3$ , com uma penetração de corrosão de aproximadamente 10 mm. Considerando essa penetração e a taxa de corrosão de 5,86 mm/ano o anodo duraria no máximo 1,7 anos ou 1 ano e 10 meses.

Na prática segundo a empresa geradora de energia, esses anodos são trocados com um ano de uso. O que por sinal já é muito tempo, pois os mesmos são retirados com uma camada espessa de óxidos e partículas aderidas a sua superfície, o que os torna ineficiente provavelmente antes de um ano. Isso em função das variações de marés e o conseqüente aumento da salinidade do rio.



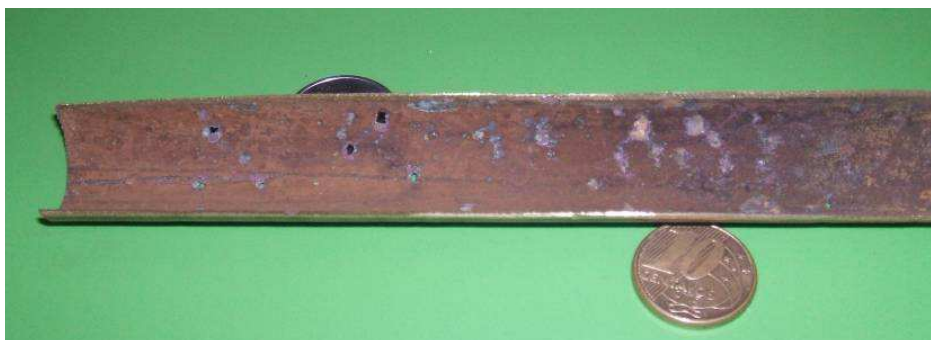
**Figura 19.** (a) Perda de massa conforme procedimento ASTM G1 para o anodo de sacrifício em água de condutividade  $3850 \mu\text{S/cm}$ . (b) Perda de massa para o anodo de sacrifício em água de condutividade  $64 \mu\text{S/cm}$ .

#### **5.4. Aspectos Visuais da Corrosão nos Tubos de Latão Almirantado**

Os tubos de latão almirantado não foram objetos de estudo específicos neste trabalho, porém como mostra a figura 20, foram observados furos na parte interna dos tubos e grandes depósitos de corrosão. Estes depósitos, possivelmente, são oriundos da corrosão do espelho e arrastados para dentro dos tubos devido a alta velocidade da água, que segundo informações repassadas pelos técnicos da empresa geradora é de aproximadamente 2m/s (200cm/s), o que seria uma velocidade acima dos padrões segundo a tabela 2. Essa velocidade juntamente com partículas suspensas pode ter ocasionado regiões de corrosão-erosão na parte interna dos tubos.

As perfurações observadas, provavelmente, são oriundas da formação de pites ao longo do tempo e com a velocidade do fluxo da água, ficaram expostos, conseqüentemente aumentando o processo corrosivo. É importante observar que apesar da resistência do cobre e suas ligas à corrosão, a maioria desses tubos possui um longo tempo de vida útil o que levaria a um desgaste natural da parte interna dos mesmos.

Porém para confirmar essas hipóteses o ideal seria uma análise eletroquímica mais detalhada dos tubos, incluindo o método potenciodinâmico cíclico (polarização cíclica) o que provavelmente indicaria a tendência a formação de pites. Esses ensaios ficam como sugestão para uma investigação mais detalhada do problema ou um possível trabalho de mestrado.



**Figura 20.** Aspecto visual de um tubo de latão almirantado rompido ou furado por pites

## **6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Em resumo os materiais aqui analisados sofrem consideravelmente com as variações de marés. O anodo usado é eficiente para água doce, porém torna-se ineficiente em água salobra, o que corrobora com a literatura que demonstra serem os anodos de alumínio e suas ligas os mais eficientes em água salgada ou com picos salinos.

Além dos problemas com as variações de marés temos ainda o contato de materiais dissimilares no condensador, gerando uma pilha galvânica aumentando consideravelmente a corrosão do espelho. Esse, porém é um problema inevitável e no caso trata-se de uma falha de engenharia do fornecedor do equipamento. A troca desses materiais teria um custo extremamente alto o que torna esse procedimento inviável.

### **Recomendações:**

Além da sugestão de anodos de alumínio, poderia se feito o tratamento da água de alimentação usada no resfriamento com resinas catiônicas e aniônicas, porém esse tratamento pode ficar muito caro para a empresa. (Tractebel Energia)

A empresa geradora de energia poderia ainda usar a proteção catódica por corrente impressa, que se baseia no uso de corrente elétrica contínua e necessária á proteção da estrutura metálica, evitando assim o uso de anodos galvânicos (anodos de sacrifício). A quantidade de corrente a ser aplicada depende da área a ser protegida e da agressividade do meio corrosivo. Portanto para a correta aplicação do método, se faz necessário o cálculo aproximado da corrente a ser aplicada, considerando toda a área exposta ao meio corrosivo.

## REFERÊNCIAS

1. GENTIL, V. **Corrosão**. LTC, ed. 3, 1996.
2. SKOOG. West. Holler. Crouch. **Fundamentos de Química Analítica**. Thomson, 8ª edição- 2005/2006.
3. VOGEL. A.I, **Análise Química Quantitativa**. LTC, 5 ed., RJ -1992.
4. MITTELSTADT, F. G. **Avaliação Eletroquímica da Resistência a Corrosão do Aço ABNT 4140 Nitretado por Plasma**. Florianópolis, 1993. Dissertação de Mestrado - CPGQMC UFSC.
5. PARENTE, A. C. B **Comportamento Eletroquímico e Caracterização Microestrutural dos Aços Sinterizados e Nitretados por Plasma**. Florianópolis, 1997. Dissertação de Mestrado - CPGQMC UFSC.
6. ZATTONI, C. C. **Materiais para Tubulação**. Departamento de Hidráulica. UNITEC. São Paulo, v. 1, 2005.
7. ELKIND, R. **Tratamento de Água de Resfriamento**. PETROBRAS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro, 1996.
3. FÓFANO, S. **Avaliação de Técnicas Eletroquímicas na Monitoração de Corrosão por Sulfetos em Sistema de Água de Resfriamento Industrial**. Dissertação de mestrado - UFPR, 1999.
9. MAREK, M. I. **Fundamentals of Corrosion – Introduction** .ASM HANDBOOK. 4ª impressão: Corrosion, volume 13:1992.
10. MOREIRA, R. M. **Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S**



**Presentes em Colunas de Produção de Petróleo.** Florianópolis, 2004. Tese de Doutorado – CPGQMC UFSC.

11. **ASTM Metals Handbook: Corrosion.** ASM Internacional, v. 13, USA, 1992.

12. RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**, Hemus Editora Ltda.

13. **The Localized Breakdown and Repair of Passive Surfaces During Pitting**, H.S I. Corrosion Science, v.29, n 2/3, p. 313-323, 1983.

14. HASHIMOTO, M. et al. **An Experimental Study of Potential Fluctuation During Passive Film Breakdown and Repair on Iron.** Corrosion Science, v.33, n. 6, p. 905-912, 1992.

15. CABRAL, A. V. S. **Caracterização Eletroquímica e Metalografia de Aços Sinterizados e Nitretados.** Florianópolis, 1996. Dissertação de Mestrado-PG QMC-UFSC.

16. **Tratamento de águas industriais.** Betz Bearnborn. São Paulo, 1996.

17. BOFFARDI, B. **Corrosion of Environmental Variables in Water-Recirculating Systems.** ASM Handbook: Corrosion, v. 13, 1992.

18. CHAVES NETO, A. Notas de aula, apostila. Universidade Federal do Paraná  
1998.

19. **Principles of Industrial Water Treatment.** Drew Chemical Corporation.  
ed. 1, 1977.

20. Relatórios Mensais de Produção. Coordenação da Produção, Gerência de Tecnologia e Engenharia. PETROBRAS/SIX, 1996-1999.

21. FONTANA, M.G.; GREENE, N.B. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Book Company, Materials Science and Engineering . New York, 1978.
22. DEAN, S.W. **Overview of Corrosion Monitoring in Modern Industrial Plants in Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Non-Destructive Testing and Electrochemical Methods**, STP 908, G.C. Moran and P. Labine, American Society for Testing and Materials, p. 197-220, 1986.
23. DAVISON, R. M. **Corrosion of Stainless Steels**. ASM HANDBOOK 4<sup>a</sup> impressão: Corrosion, v. 13, 1992.
24. AMBLER Jr. C.W. Zinc as a Wepon of The Corrosion Engineers, American Zinc, Lead end Smelting Company, St. Louis, USA, 1957
25. PEABODY, A. W. **Control of Pipeline Corrosion**. National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA, 1970.
26. RGGS, O. L.; LOCKE, C. E., **Anodic Protection – Theory and Praticce in the Prevention of Corrosion**. Plenum Press, New York, 1967.
27. SHOCK, D. A.; SUDBURY, J. D.; RGGS, O. L., **Proceedings of the First International Congress on Metalic Corrosion**. p. 366, London, 1961.
28. JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. Prentice-Hall, ed. 2, 1996.
29. ASTM G 1. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. New York, October 2003.
30. ASTM G 5. **ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Metals Test Methods and Analytical Procedures**. Vol. 03.02 July 1995